

SÉRIE A, n° 676.

N° D'ORDRE :

1427.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. Witold BRONIEWSKI,**

Ingenieur électricien de l'Université de Nancy,  
Lauréat de l'Académie des Sciences.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES  
ALLIAGES D'ALUMINIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *20 juin* 1911, devant la Commission d'Examen.

|                  |                      |
|------------------|----------------------|
| MM. E. BOUTY,    | <i>Président.</i>    |
| H. LE CHATELIER, | { <i>Examineurs.</i> |
| C. CHABRIÉ,      |                      |

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911





1111111111

IE A, N° 676.

° D'ORDRE :

1427.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. Witold BRONIEWSKI,**

Ingénieur électricien de l'Université de Nancy,  
Lauréat de l'Académie des Sciences.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES  
ALLIAGES D'ALUMINIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *20 juin* 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,

*Président.*

H. LE CHATELIER,

*Examineurs.*

C. CHABRIÉ,



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                         |                               |                                                   |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                         | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....              | P. APPELL, Professeur.        | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....    | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires. | L. TROOST.                    |                                                   |
|                         | CH. WOLF.                     |                                                   |
|                         | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                         | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                         | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                         | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                         | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                         | H. POINCARÉ.....              | Astronomie mathématique et Mécanique céleste.     |
|                         | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                         | G. BONNIER.....               | Botanique.                                        |
|                         | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                         | KÉNIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                         | VÉLAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                         | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | CHATIN.....                   | Histologie.                                       |
|                         | HALER.....                    | Chimie organique.                                 |
|                         | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
| Professeurs.....        | JANET.....                    | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                         | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                         | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
|                         | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                         | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                         | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                         | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                         | GABRIEL BERTRAND.....         | Chimie biologique.                                |
|                         | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                         | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
|                         | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                                 |
|                         | G. URBAIN.....                | Chimie.                                           |
|                         | ÉMILE BOREL.....              | Théorie des fonctions.                            |
|                         | MARCHIS.....                  | Aviation.                                         |
|                         | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                                  |
|                         | G. PRUVOT.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.                |
|                         | N.....                        | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                         | N.....                        | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
| Professeurs adjoints... | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                         | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                         | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                         | HÉROUARD.....                 | Zoologie.                                         |
|                         | LÉON BERTRAND.....            | Géologie.                                         |
|                         | RÉMY PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).                 |
|                         | MOLLIARD.....                 | Physiologie végétale.                             |
| Secrétaire.....         | COTTON.....                   | Physique.                                         |
|                         | D. TOMBECK.                   |                                                   |

A MON MAITRE

**MONSIEUR HENRY LE CHATELIER,**

MEMBRE DE L'INSTITUT.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41549924\\_0032](https://archive.org/details/IA41549924_0032)

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

RECHERCHES

SUR LES

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

DES

ALLIAGES D'ALUMINIUM.

---

## INTRODUCTION.

Structure des alliages. Nombre de phases. Méthodes d'études directes (micrographie, méthode chimique). Méthodes indirectes (fusibilité, densité, dilatation, dureté). Méthodes électriques. Plan du travail.

L'étude systématique des alliages ne date que d'une vingtaine d'années. Les notions antérieures sur la structure des alliages étaient des plus confuses, tantôt on les comparait à des solutions amorphes, comme les verres, tantôt on leur attribuait sans raison sérieuse un grand nombre de composés définis. Grâce aux travaux nombreux et méthodiques des dernières années, nos connaissances sur les propriétés des alliages, et en particulier des alliages binaires, tendent à former une des branches les plus claires de la Chimie générale. Ce résultat rapide est dû en partie à l'application des lois de la Mécanique chimique à l'étude des alliages, en partie à la diversité des méthodes mises en œuvre pour cette étude.

STRUCTURE. — Tous les alliages, comme tous les métaux, sont des corps cristallisés à l'état solide. Leur structure peut être classée en un petit nombre de catégories. Ainsi lorsque deux métaux fondus ensemble se dissolvent à l'état liquide en toutes proportions, ils peuvent former à l'état solide des composés définis, des solutions solides et des mélanges mécaniques.

*Formation d'un composé défini.* — C'est un nouveau métal qui se forme et ses propriétés physiques et chimiques peuvent être complètement différentes des propriétés des métaux qui le composent.

Le composé défini est un constituant, comme un métal, et les alliages dont la composition est comprise entre celle des deux composés définis doivent être regardés comme des alliages binaires dans lesquels les deux composés définis jouent le rôle de métaux. Comme ceux-ci les composés définis peuvent former entre eux ou avec les métaux des solutions solides ou des mélanges.

Les composés définis peuvent avoir une résistance mécanique supérieure à celle des métaux qui les composent ( $\text{AlCu}^3$ ), mais dans la grande majorité des cas ils sont très fragiles et c'est à leur apparition que les portions moyennes d'un certain nombre d'alliages doivent leur grande fragilité.

*Formation de solutions solides.* — La solution liquide d'un métal ou d'un composé défini dans un autre métal ou composé défini peut se solidifier en cristaux mixtes dont la composition peu différente d'un cristal à l'autre est en moyenne celle du liquide. Ce phénomène diffère de l'isomorphisme des sels en ce que les métaux formant des solutions solides peuvent ne pas appartenir au même système cristallin.

Au point de vue mécanique les solutions solides se manifestent par une augmentation de la dureté du con-

stituant dissolvant, et ils sont le plus souvent malléables à chaud : à cause de ces propriétés certaines solutions solides sont employées comme alliages usuels (laiton, bronze, or-cuivre).

*Formation de mélanges.* — Dans ce cas la solidification de l'alliage se produit comme la solidification d'une solution saline. Un des constituants se dépose le premier de la solution. La composition de la partie liquide variant ainsi, son point de solidification s'abaisse de plus en plus jusqu'à une température minima (eutectique) à laquelle les deux constituants se déposent en même temps, mais en cristaux séparés.

Les propriétés mécaniques des mélanges sont le plus souvent intermédiaires entre celles des constituants, quelquefois l'eutectique est plus dure que les constituants.

Très souvent les alliages compris entre deux constituants (métaux ou composés définis) sont composés jusqu'à une certaine teneur de solutions solides d'un des constituants dans l'autre. Dans les portions comprises entre les limites de ces solutions solides se dépose un mélange de solutions solides comme se déposait un mélange de constituants purs.

*Dissolution incomplète.* — Lorsque deux métaux fondus ensemble ne se dissolvent pas en toutes proportions, il se forme pour les compositions dépassant la limite de solubilité deux couches liquides superposées. Chacune de ces couches, en se solidifiant peut donner les mêmes catégories d'alliages que les métaux solubles à l'état liquide en toutes proportions.

**NOMBRE DE PHASES.** — Les métaux, les composés définis et les solutions solides étant des corps homogènes et distincts constituent des phases. Il est important de savoir combien de phases peuvent coexister dans un alliage

solide à l'état d'équilibre stable. La règle des phases, qui nous donne la réponse est exprimée par la formule

$$\varphi = n - c + p - r,$$

où  $\varphi$  est le nombre de phases,  $n$  le nombre de composants indépendants,  $c$  le nombre de réactions chimiques auxquelles ces composants peuvent donner naissance,  $p$  le nombre de conditions physiques auxquelles les phases peuvent être soumises, et  $r$  la variance du système.

Le nombre de composants indépendants est obtenu en ajoutant au nombre de métaux qui entrent dans l'alliage ( $m$ ), tous les composés définis qui peuvent se former, mais comme la formation de chaque composé défini donne lieu à une réaction chimique, nous avons :

$n - c = m =$  nombre de métaux entrant dans l'alliage.

Les conditions physiques auxquelles les phases d'un alliage peuvent être soumises se réduisent pratiquement à la température et à la pression. Si nous fixons ces conditions en considérant l'alliage à la température ambiante et à la pression atmosphérique nous obtenons :

$$p = 0.$$

Comme la variance d'un système ne peut pas être négative

$$r = 0.$$

Nous voyons qu'au maximum

$$\varphi = m,$$

ou que le nombre de phases dans un alliage solide en équilibre ne peut pas dépasser le nombre de métaux qui le composent.

Dans un alliage binaire peuvent donc être représentés dans le même échantillon au plus deux composés définis

voisins ou les solutions solides auxquelles ces composés définis donnent naissance.

**MÉTHODES D'ÉTUDES.** — Les méthodes qui permettent l'étude de la structure des alliages se divisent en méthodes directes, dont la micrographie et la méthode chimique et en méthodes indirectes basées sur la variation d'une propriété physique quelconque avec la composition de l'alliage et sur l'étude de la relation qui existe entre la forme de la courbe ainsi obtenue et la structure de l'alliage.

*Micrographie.* — La micrographie permet l'étude directe au microscope de la structure d'un alliage poli et traité par un réactif qui attaque inégalement les divers constituants. Indispensable comme méthode auxiliaire pour l'étude des alliages, la micrographie n'est pas suffisante pour déterminer toute seule avec précision leur structure, ne permettent le plus souvent pas de distinguer les composés définis des solutions solides qui les entourent.

*Méthode chimique.* — La méthode chimique est basée sur le principe que les composés définis d'un alliage peuvent avoir des propriétés chimiques différentes, ce qui permettrait de les séparer par des réactifs n'attaquant qu'un des constituants. C'est la plus ancienne des méthodes, qui ont servi à l'étude des alliages; appliquée souvent sans contrôle et sans réserve suffisante, elle a conduit à de nombreux résultats erronés, qui dérivent principalement de deux causes.

L'attaque du composé défini isolé par le réactif est la première. Il est rare, en effet, surtout pour les alliages purement métalliques, que le réactif n'attaque qu'un seul constituant, en laissant l'autre parfaitement intact. Ordinairement les deux constituants sont attaqués en même temps et ce n'est que le degré de leur attaque qui diffère.

L'impossibilité d'isoler par la méthode chimique les

composés définis entourés de solutions solides constitue la deuxième cause d'erreurs. La solution solide limite isolée à la place du composé défini est constituée par une seule phase et ne peut pas être différenciée davantage.

Vu ces inconvénients la méthode chimique a été appliquée dans les derniers temps surtout aux alliages demi-métalliques composés par un métal et un métalloïde (borures, siliciures, phosphures), où les composés définis ont un caractère plus net que dans les alliages purement métalliques et sont plus rarement entourés de solutions solides.

*Fusibilité.* — Entre les méthodes indirectes l'étude de la fusibilité a le plus contribué à établir la structure des alliages. Les mélanges y sont caractérisés par des minima de la courbe de fusibilité et des arrêts eutectiques; les solutions solides par le rapprochement des courbes du commencement et de la fin de la solidification. Les composés définis séparés par des mélanges sont caractérisés par des maxima de la courbe et une solidification à température constante. Les composés définis englobés dans des solutions solides ne se manifestent que par la solidification à température constante difficile à distinguer de la solidification des solutions solides qui se fait souvent dans un intervalle de température très restreint.

Cette difficulté de fixer avec précision la position des composés définis entourés de solutions solides est un des inconvénients de la méthode de fusibilité. Un autre inconvénient consiste en ce que la méthode de fusibilité nous indique la structure des alliages à la température de fusion et non pas à la température ordinaire, qui nous importe surtout. Ces deux structures peuvent différer surtout par la présence à la température ordinaire de composés définis instables à chaud et par l'absence de solutions solides instables à froid.

L'étude de la *densité* et de sa variation avec la température (*coefficient de dilatation*) a une importance moindre que l'étude de la fusibilité, car la relation qui existe entre les courbes représentatives de ces propriétés et la structure des alliages n'a pas encore été nettement établie.

La *dureté* des alliages varie aussi très sensiblement avec la structure, mais les diagrammes concernant cette propriété, si importante en pratique, n'ont jusqu'à présent été établis que pour les alliages à structure relativement très simple.

*Propriétés électriques.* — Nous voyons donc que les trois méthodes principales qui ont jusqu'à présent servi à établir la structure des alliages : la micrographie, la méthode chimique et la fusibilité éprouvent la même difficulté pour indiquer la position des composés définis entourés de solutions solides. Pour préciser la position de ces composés définis nous devons nous adresser aux propriétés électriques des alliages. Elles sont au nombre de cinq : la résistance électrique ou son inverse la conductivité, le coefficient de température de la résistance, le pouvoir thermo-électrique, sa variation avec les températures et la force électromotrice de dissolution. Indirectement on pourrait considérer comme propriétés électriques le magnétisme et la radioactivité, mais ces propriétés ne se manifestent que dans certains alliages et ne peuvent pas servir de base à des méthodes générales.

PLAN DU TRAVAIL. — Dans cette étude j'ai essayé de préciser les conditions dans lesquelles les différentes méthodes électriques peuvent donner des indications concordantes sur la structure des alliages.

Les alliages d'aluminium m'ont paru convenir surtout à cette étude à cause de la grande diversité dans leur structure et de la contradiction fréquente sur la position de

leurs composés définis, entourés le plus souvent de solutions solides.

Ce Mémoire comprend l'étude des propriétés électriques des alliages de l'aluminium avec le zinc, l'étain, le bismuth, le magnésium, l'argent, le cuivre, le fer, le manganèse et le nickel, en fonction de leur composition et du traitement thermique.

Dans la première Partie de ce Mémoire, j'expose en résumé l'histoire des recherches sur les propriétés électriques des alliages, ainsi que les relations trouvées entre la forme des courbes exprimant ces propriétés et la constitution des alliages. La deuxième Partie est consacrée à mon travail expérimental. Dans le supplément, je donne la bibliographie de la question.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

Qu'il me soit permis de remercier ici bien sincèrement mon Maître, M. Henry Le Chatelier, pour la bonne hospitalité que j'ai reçue pendant ces trois années dans son laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils dont j'ai si souvent profité.

Je tiens aussi à témoigner ma vive gratitude à M. A. Guntz, Directeur de l'Institut chimique de Nancy, qui m'a initié aux recherches expérimentales avec sa haute compétence et sa bienveillance coutumière dont j'ai toujours gardé le meilleur souvenir.

---

## I. — HISTORIQUE ET THÉORIE.

### Conductivité électrique.

Hypothèse de Matthiessen. Relations établies par M. H. Le Chatelier. Travaux ultérieurs. Classification des courbes. Exemples. Forme exacte des courbes.

L'étude des relations entre la conductivité des alliages et leur structure est plus ancienne et plus avancée que l'étude des autres propriétés électriques.

Matthiessen, qui, le premier, avait fait des travaux systématiques sur la conductivité des alliages, essaya de donner l'explication des diverses formes de courbes de conductivité.

Si l'on porte en abscisses le pourcentage en volume, et en ordonnées la conductivité spécifique, on remarque que dans certains cas la conductivité de l'alliage est intermédiaire entre celle des deux métaux constituants et la courbe de conductivité se confond presque avec une droite. Dans d'autres cas, la conductivité des alliages descend rapidement au-dessous de la conductivité moyenne des deux métaux composants, et cette diminution est plus rapide pour les premiers pour 100 de l'alliage que pour les suivants. Enfin, dans certains alliages, on observe un relèvement de la courbe de conductivité dans un ou plusieurs endroits.

Matthiessen <sup>(1)</sup> croyait que la première catégorie de courbes s'appliquait aux solutions solides d'un métal dans l'autre, car, disait-il, les métaux constituants formaient des alliages homogènes et ne se séparaient pas après la fusion en deux couches distinctes, ce qui aurait

---

(1) MATTHIESSEN, *Brit. Ass. Rep.*, 1863, p. 37.

dû se produire dans le cas d'un mélange mécanique. Pour expliquer la diminution rapide de la conductivité, Matthiessen émet l'hypothèse que certains métaux peuvent exister en deux états allotropiques, dont un est stable pour le métal pur, l'autre pour le métal impur. La diminution de conductivité serait ainsi provoquée par ce changement allotropique « produit par une petite quantité de l'autre métal, la quantité de métal nécessaire pour le changement complet dépendant du métal employé » (*loc. cit.*, p. 44). Matthiessen attribue les maxima de la courbe de conductivité à la formation de composés définis.

De toutes ces hypothèses, seule la dernière, concernant les maxima, a été confirmée par les recherches ultérieures.

M. H. Le Chatelier montra que dans les solutions des métaux, comme dans les solutions salines, il se produit souvent une séparation de constituants pendant la solidification et que la solubilité à l'état liquide ne peut pas servir de preuve de la solubilité à l'état solide <sup>(1)</sup>. Les lingots conservent l'aspect homogène à cause de la viscosité du liquide qui ne permet pas la séparation rapide des constituants précipités en petits cristaux.

Cette constatation permet à M. H. Le Chatelier de donner une explication de la forme des courbes de conductivité, plus simple que celle de Matthiessen, et qui se trouve confirmée aussi bien par l'étude microscopique que par les courbes de fusion.

« Il semble *a priori*, dit M. H. Le Chatelier <sup>(2)</sup>, que dans le cas d'alliages constitués par la juxtaposition des cristaux des deux métaux, la conductibilité doit être la somme des conductibilités propres des quantités des deux métaux

---

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 569.

<sup>(2)</sup> H. LE CHATELIER, *Revue générale des Sciences*, t. VI, 1895, p. 529.

entrant dans l'alliage » (*loc. cit.*, p. 531). Dans ce cas, la conductivité est une fonction linéaire de la température.

Lorsque la conductivité diminue rapidement, « il semble plutôt que cet accroissement de résistance doive être attribué à la production de mélanges isomorphes », ou, autrement dit, de solutions solides (*loc. cit.*, p. 532). Les composés définis doivent être indiqués avec beaucoup de prudence, car « le passage par une combinaison définie est bien une cause de discontinuité dans la variation des propriétés de l'alliage, mais elle n'est pas la seule <sup>(1)</sup> ». On peut pourtant admettre avec une certitude suffisante que les maxima de la courbe de conductivité correspondent à des composés définis.

Les recherches ultérieures n'ont fait que confirmer et préciser les relations établies par M. H. Le Chatelier sans y apporter d'éléments essentiellement nouveaux.

Ainsi, Bakhuis Roozeboom <sup>(2)</sup> critique la déduction de M. H. Le Chatelier, que la conductivité des mélanges est une droite lorsque la composition des alliages est indiquée en fonction du volume des composants.

« Cette opinion, dit-il, ne serait exacte que si la position des particules des deux métaux dans la barre dont on mesure la conductivité était telle, que la barre aurait pu être considérée comme constituée par la juxtaposition de deux barres de même longueur formées par les deux métaux.

» Si, au contraire, la position des particules était telle, que la barre aurait pu être considérée comme constituée par la réunion de deux barres de même section, ce n'est pas la conductivité, mais la résistance qui aurait dû être

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 386.

<sup>(2)</sup> Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte*, t. II, 1901, p. 187.

calculée par la règle des mélanges de la composition en volume.

» En réalité, aucun de ces cas ne se présente, mais les particules solides des deux métaux sont mélangées d'une façon quelconque et, en général, ni la conductivité ni la résistance ne peuvent être déduites de la composition en volume comme une fonction linéaire (*loc. cit.*, p. 187) ».

Le raisonnement de Bakhuis Roozeboom est parfaitement exact, mais il n'infirme pas l'énoncé de M. H. Le Chatelier, il le précise. Car si, en général, la conductivité des mélanges n'est pas représentée exactement par une droite, elle s'approche de la droite très sensiblement. L'énoncé de M. H. Le Chatelier peut donc être conservé comme une loi limite.

Les nombreuses déterminations de la constitution des alliages par l'analyse thermique, faites entre 1895 et 1905, ont permis à M. Kurnakow et M. Zemczuzny et à M. Guertler de confirmer et de préciser presque simultanément les relations établies par M. H. Le Chatelier.

MM. Kurnakow et Zemczuzny <sup>(1)</sup> confirment ces relations sous leur forme générale, en insistant plus particulièrement sur la forme de la courbe de conductivité pour les solutions solides limites.

M. Guertler <sup>(2)</sup> reprend la comparaison de la constitution des alliages avec leurs courbes de conductivité électrique et interprète en plus des courbes de conductivité, utilisées déjà par M. H. Le Chatelier quelques nouvelles. Il insiste sur le fait que les composés définis jouent le rôle de métaux purs et que le diagramme de la conductivité

---

<sup>(1)</sup> KURNAKOW et ZEMCZUZYNY, *Journ. Soc. chim. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 1048 et 1050; *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 149; *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 374.

<sup>(2)</sup> GUERTLER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LI, 1906, p. 397; *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 17; t. VI, 1909, p. 127.

doit être sectionné suivant ces composés. On voit alors que les composés définis ne sont représentés par des maxima de la courbe que dans le cas où ils forment des solutions solides avec les deux constituants voisins, et que, dans d'autres cas, ils ne se manifestent que par des points anguleux. « Les choses se présentent donc ici, dit M. Guertler, de façon que du manque d'un maximum on ne peut pas conclure à l'absence du composé défini, mais que la présence du maximum montre la présence d'un composé défini à cette place avec une certitude absolue ».

J'ai eu l'occasion d'indiquer <sup>(1)</sup> que ces énoncés ne renferment pas d'éléments qui ne soient contenus dans les lois de M. H. Le Chatelier ou dans les conclusions qu'on peut en tirer.

Résumons les relations entre la constitution des alliages et leur conductivité électrique.

La courbe représentative d'un alliage binaire formée en prenant pour abscisses la composition en volume et en ordonnées la conductivité spécifique, peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont au nombre de deux, dont le premier correspond aux solutions solides, le deuxième aux mélanges.

Nous les représentons schématiquement sur la figure 1.

L'élément fondamental correspondant aux solutions solides (1, *fig. 1*) part de la conductivité d'un constituant et descend vers l'axe des abscisses plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

L'élément fondamental correspondant aux mélanges (2, *fig. 1*) entre deux constituants, deux solutions solides ou un constituant et une solution solide, se rapproche

---

(1) *Revue de Métallurgie*, t. VIII, 1911, p. 320.

d'une droite. Ordinairement cet élément dévie de la droite en s'incurvant quelque peu vers l'axe des abscisses.

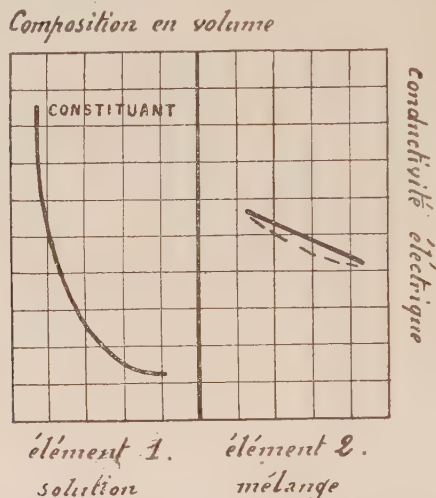


Fig. 1. — Éléments fondamentaux des courbes de conductivité et du coefficient de température de la résistance.

La courbe de conductivité entre deux constituants peut présenter cinq formes, dont quatre principales et une dérivée, que nous classerons suivant le nombre de branches, chaque branche étant formée par un élément fondamental.

Les lettres servent à désigner la forme de la courbe; entre parenthèses, sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

Une branche. Un cas est possible :

A (2). La courbe de conductivité se confond avec l'élément (2). Les deux constituants forment un mélange mécanique (fig. 2).

Deux branches. Trois cas se présentent :

B (1,1). La courbe se compose de deux éléments (1). Les deux constituants forment une solution solide continue (fig. 3).

C (1, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (2). La solution solide du deuxième constituant dans le premier forme un mélange mécanique avec le deuxième constituant.

C' (2, 1). Cette forme dérive de la précédente par l'inversion du pourcentage. La solution solide du premier constituant dans le deuxième forme un mélange mécanique avec le premier constituant (*fig. 4*).

Trois branches. Un cas est possible :

D (1, 2, 1). La courbe est composée par deux éléments (1) reliés par l'élément (2). Les deux constituants forment des solutions solides limites qui se mélangent mécaniquement (*fig. 5*).

La courbe de conductivité entre deux constituants ne peut pas avoir plus de trois branches. Ainsi, lorsque la courbe de conductivité entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent quelques courbes typiques de la conductivité électrique des alliages. Le zinc et l'étain (*fig. 2*) forment un mélange mécanique <sup>(1)</sup>. Le cuivre et le nickel (*fig. 3*), une solution solide continue <sup>(2)</sup>. Le plomb et le bismuth (*fig. 4*), ainsi que le cuivre et l'argent (*fig. 5*), forment des solutions solides limites <sup>(3)</sup>.

La détermination de la forme exacte des éléments de la courbe de conductibilité a été l'objet de plusieurs travaux :

M. Lichtenecker <sup>(4)</sup> essaie de calculer la conductivité exacte d'un mélange équivolumique de deux constituants en se basant sur l'hypothèse que la déviation de

<sup>(1)</sup> HEYCOCK et NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.*, 1897, p. 383. — KURNAKOW et ZEMCZUZY, *Zs. anorg. Chem.*, t. LX, 1908, p. 30.

<sup>(2)</sup> GUERTLER et TAMANN, *Zs. anorg. Chem.*, t. LII, 1907, p. 25. — KURNAKOW et ZEMCZUZY, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 149.

<sup>(3)</sup> KAPP, *Ann. d. Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. VI, 1901, p. 754 (Pb Bi). — LEPKOWSKI, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIX, 1908, p. 285 (Cu Ag).

<sup>(4)</sup> LICHTENECKER, *Phys. Zs.*, t. X, 1909, p. 1005.

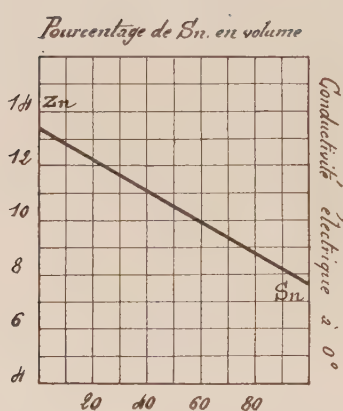


Fig. 2. — Zn Sn suivant M. Schulze (1902).

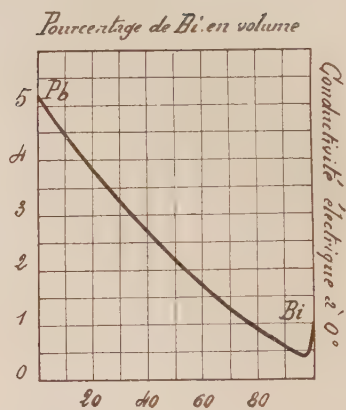


Fig. 4. — Pb Bi suivant M. Schulze (1902).

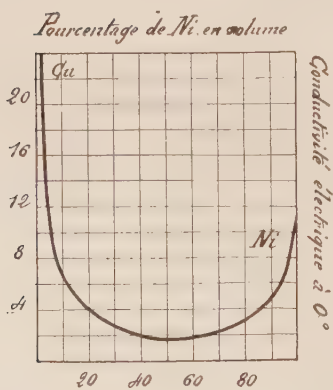


Fig. 3. — Cu Ni suivant M. Feussner (1891).

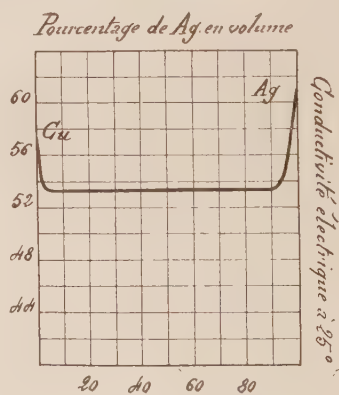


Fig. 5. — Cu Ag suivant MM. Kurnakow, Puchine et Senkowski (1910).

COURBES TYPQUES DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE.

la courbe de conductivité de la droite est produite dans les mélanges par la conductivité spécifique différente des deux constituants.

M. Benedicks <sup>(1)</sup> détermina l'augmentation de la résistance produite par divers éléments en solution solide dans du fer. Il trouva que, pour le carbone, l'aluminium, le manganèse et le silicium, cette augmentation était proportionnelle au pour 100 atomique de l'élément dans la solution. La courbe des résistances spécifiques d'une solution solide se rapproche, suivant Benedicks <sup>(2)</sup>, d'une droite et sa conductivité, par conséquent, d'une hyperbole.

M. Guertler <sup>(3)</sup> croit que la courbe représentative des solutions solides répond à une fonction plus compliquée. Il exprime la résistance complémentaire ( $R''$ ) de la solution solide, c'est-à-dire la différence entre la résistance observée et la résistance calculée par la règle des mélanges, par la formule

$$R'' = p(1 - p)k.$$

où  $p$  est la proportion en atomes d'un des constituants et  $k$  une constante.

La même expression peut être obtenue des formules que Lord Rayleigh (1896) et M. Liebenow (1897) ont déduit par une voie théorique <sup>(4)</sup>.

(1) BENEDICKS, *Zs. phys. Chem.*, t. XL, 1902, p. 545.

(2) BENEDICKS, *Zs. anorg. Chem.*, t. LXI, p. 181.

(3) GUERTLER, *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 79.

(4) La formule de Lord Rayleigh est  $R'' = \frac{273e^2}{\frac{\lambda}{p} + \frac{\lambda'}{1-p}}$ , celle

de M. Liebenow  $R' = \frac{k}{\frac{\lambda}{p} + \frac{\lambda'}{1-p}}$ , où  $e$  représente la force thermo-

électrique entre les deux constituants,  $\lambda$  et  $\lambda'$  leur conductibilité thermique respective et  $k$  une constante.

L'étude de conductivité des alliages présente un intérêt, surtout par la précision avec laquelle elle permet de déterminer la position des composés définis entourés de solutions solides, ce qui offre souvent des difficultés pour l'analyse thermique et les méthodes chimiques.

### Coefficient de température de la résistance électrique

Relation de Matthiessen et Vogt. Relation de M. Barus. Formule de M. Liebenow. Analogie avec les courbes de conductivité. Exemples. Hypothèses sur la résistance complémentaire.

Il existe entre la conductivité et le coefficient de température de la résistance un parallélisme, sinon une loi de proportionnalité, qui permet aux courbes de conductivité de conserver leur allure avec le changement de température.

Matthiessen et Vogt <sup>(1)</sup> ont énoncé la loi suivant laquelle le rapport de la diminution de la conductivité observée entre 0° et 100° (P) à la diminution calculée entre ces températures (P') est le même que le rapport de la conductivité de l'alliage observée à 100° (C<sub>100</sub>) à sa conductivité calculée pour 100° (C<sub>100</sub>).

Comme valeurs calculées, sont considérées celles qui résultent de la règle des mélanges. Matthiessen et Vogt admettent que la variation de la conductivité de tous les métaux purs est la même et que, par conséquent, la variation de la conductivité de l'alliage calculée entre 0° et 100° est une constante égale en moyenne à P' = 0,293.

Alors

$$P = 0,293 \frac{C_{100}}{C'_{100}}.$$

Si, dans la relation de Matthiessen et Vogt, nous rem-

---

<sup>(1)</sup> MATTHIESSEN et VOGT, *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 440; t. CXXII, 1864, p. 87.

plaçons la variation de la conductivité par la variation correspondante de la résistance ( $P$  et  $P' = 0,293$  par  $\alpha$  et  $\alpha' = 0,414$ ), nous obtenons que le coefficient de température observé de la résistance est proportionnel au rapport de la conductivité spécifique observée ( $C_0$ ) à la conductibilité spécifique calculée ( $C'_0$ ) :

$$\alpha = 0,414 \frac{C_0}{C'_0}.$$

Matthiessen et Vogt appliquèrent leur relation aux cas où la diminution de la conductivité produite par le métal allié ne dépassait par 10 à 20 pour 100. Ils déterminèrent ainsi par le calcul la conductivité spécifique de quelques métaux purs qui ne pouvait être déterminée directement à cause de la section irrégulière des fils. Ensuite, ils étendirent l'application de cette relation sur toute l'étendue de l'alliage, exception faite des composés définis dont la conductivité est indéterminée, tandis que le coefficient de température se rapproche souvent de celui des métaux purs.

Sous cette dernière forme, la relation de Matthiessen et Vogt n'est plus rigoureuse, car nous connaissons des cas où des solutions solides présentent un coefficient de température négatif (Cu-Ni-Mn, Cu-Mn), ce qui n'aurait pas dû avoir lieu si la relation leur était applicable.

M. Barus <sup>(1)</sup> donne une relation de la forme

$$\alpha + m = n C_0,$$

où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistance,  $C_0$  la conductivité spécifique de l'alliage,  $m$  et  $n$  des constantes définies pour chaque série d'alliages.

---

(1) BARUS, *Amer. J. of Sciences (Sill)*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVI, 1888, p. 427.

Le terme complémentaire  $m$  permet d'obtenir par cette formule des coefficients de température négatifs. Mais la formule ne peut pas s'étendre à toute la série des alliages lorsque la conductivité spécifique des deux constituants est différente. En effet, suivant la formule de M. Barus, la conductivité spécifique des métaux constituants ne pourrait différer que dans les proportions où diffèrent leurs coefficients de température, ce qui n'est pas le cas.

M. Liebenow <sup>(1)</sup> considère que la résistance spécifique d'un alliage ( $R_0$ ) est composée de deux parties, notamment de la résistance principale ( $R'_0$ ) qu'on pourrait calculer par la règle des mélanges et d'une résistance complémentaire ( $R''_0$ ) produite par des phénomènes thermo-électriques.

Nous aurions donc

$$R_0(1 + \alpha t) = R'_0(1 + \alpha' t) + R''_0(1 + \alpha'' t),$$

où  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\alpha''$  sont les coefficients de température des résistances correspondantes.

Cette formule est générale et l'on peut en déduire, comme l'a montré M. Rudolphi <sup>(2)</sup>, la formule de Matthiessen et Vogt et celle de M. Barus.

La formule de Matthiessen et Vogt s'obtient de la formule de M. Liebenow mise sous la forme

$$\alpha R_0 = R'_0 \alpha' + R''_0 \alpha'',$$

en admettant que la résistance complémentaire ne varie pas avec la température, par conséquent

$$\alpha'' = 0, \quad R_0 = \frac{1}{C_0}, \quad R'_0 = \frac{1}{C'_0}.$$

<sup>(1)</sup> LIEBENOW, *Zs. f. Elektrochemie*, t. IV, 1897-98, p. 201, 217, 458.

<sup>(2)</sup> RUDOLPHI, *Phys. Zs.*, t. IX, 1908, p. 198.

De la formule de Liebenow, mise sous la forme

$$\frac{R_0'}{R_0} \alpha' = \alpha - \frac{R_0'' \alpha''}{R_0},$$

nous obtenons la formule de M. Barus, en admettant que la résistance calculée par la règle des mélanges et son coefficient de température ne varient pas avec la composition de l'alliage ( $R_0' \alpha' = n$ ) et en prenant le terme  $\frac{R_0'' \alpha''}{R_0}$ , qui est petit, comme constant ( $\frac{-R_0'' \alpha''}{R_0} = m$ ). Aussi  $R_0 = \frac{1}{C_0}$ .

M. Guertler <sup>(1)</sup> a, le premier, proposé l'emploi des courbes du coefficient de température pour l'étude de la structure des alliages et passa alors en revue les données, du reste peu nombreuses et souvent incomplètes, concernant la variation de la conductivité des alliages.

M. Guertler croit que la relation établie par Matthiessen et Vogt est générale, à condition qu'elle soit appliquée aux tranches du diagramme sectionné suivant les composés définis. « Alors, dit-il, il existe avec peu d'exceptions une proportionnalité entre la conductivité de divers alliages de deux constituants et les coefficients de température correspondants, même lorsqu'il y a un nombre quelconque de solutions solides et de composés définis. Sans exception est l'analogie de la forme de la courbe du coefficient de température avec la forme de la courbe de conductivité (*loc. cit.*, p. 85). »

M. Guertler <sup>(2)</sup> admet indistinctement la proportionnalité de la conductivité spécifique au coefficient de température de la conductivité et au coefficient de température de la résistance. Une pareille dualité n'est rendue possible que par l'approximation assez grossière de la

(1) GUERTLER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 58.

(2) GUERTLER, *Phys. Zs.*, t. IX, 1908, p. 29.

relation de Matthiessen et Vogt. En nous plaçant au point de vue théorique, c'est la proportionnalité de la conductivité au coefficient de température de la résistance qui nous est plus compréhensible, car elle a lieu, comme nous l'avons indiqué, lorsque la résistance complémentaire ne varie pas avec la température.

Le coefficient de température de la résistance des composés définis s'approche souvent de celui des métaux purs. Dans ce cas, les composés définis entourés de solutions solides sont caractérisés par le coefficient de température encore plus nettement que par la conductivité. Dans d'autres cas, le coefficient de température des composés définis a été trouvé de beaucoup inférieur à celui des métaux purs.

L'ensemble de ces faits nous permet d'admettre que les courbes du coefficient de température de la résistance entre deux constituants se composent des mêmes deux éléments fondamentaux que nous avons indiqués pour les courbes de conductivité (p. 14). Aussi les formes possibles des courbes du coefficient de température sont absolument les mêmes que celles des courbes de conductivité, sans que, pourtant, leurs valeurs respectives soient strictement proportionnelles, ni les courbes superposables.

Comme exemples, nous reproduisons sur les figures 6, 7, 8 et 9 les courbes du coefficient de température de la résistance des mêmes alliages qui nous ont servi d'exemples pour la conductivité électrique. Nous voyons ainsi que les courbes représentatives des alliages zinc-étain (*fig. 6*), cuivre-nickel (*fig. 7*), plomb-bismuth (*fig. 8*) et cuivre-argent (*fig. 9*) affectent respectivement les formes A, B, C' et D, décrites pour les courbes de conductivité électrique.

Pour expliquer l'abaissement de la conductivité et du coefficient de température dans les solutions solides,

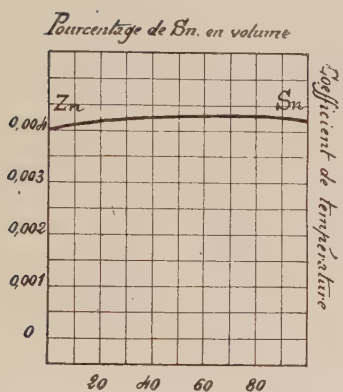


Fig. 6. — Zn Sn suivant Matthiessen et Vogt (1867).

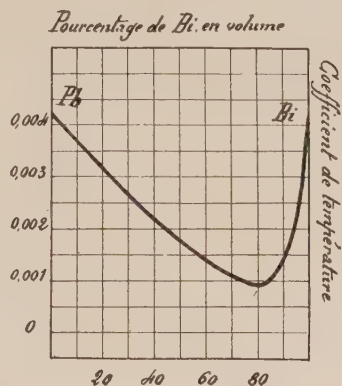


Fig. 8. — Bi Pb suivant Matthiessen et Vogt (1864).

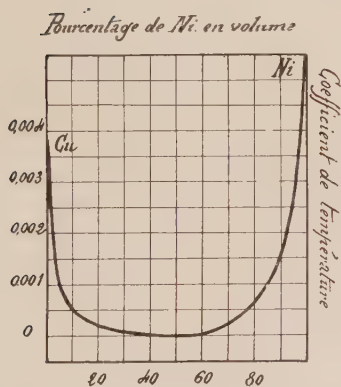


Fig. 7. — Cu Ni suivant M. Feussner (1891).

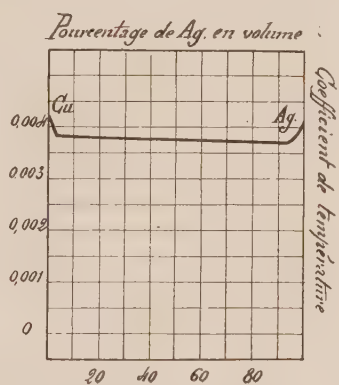


Fig. 9. — Cu Ag suivant MM. Kurnakow, Puchine et Senkowski (1910).

COURBES TYPQUES DU COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE.

a été admise la notion de résistance complémentaire dont la nature est peu éclaircie, malgré les nombreuses études qui ont été faites sur ce sujet.

M. Ostwald <sup>(1)</sup>, Lord Rayleigh <sup>(2)</sup> et M. Liebenow <sup>(3)</sup> expliquent la résistance complémentaire par des phénomènes thermo-électriques. Le courant électrique, qui traverse l'alliage, produirait par l'effet Peltier une différence de température au contact des molécules hétérogènes entrant dans la solution solide. Cette différence de température produit par l'effet Thomson une force contre-électromotrice équivalente à une résistance complémentaire.

Plusieurs essais ont été faits pour vérifier expérimentalement cette théorie.

M. Willows <sup>(4)</sup> croyait que le changement rapide de la direction d'un courant ne permettrait pas aux différences de températures entre les molécules de s'établir, ce qui aurait diminué la force contre-électromotrice et la résistance complémentaire qu'elle représente. Il n'a pas pu observer d'abaissement de la résistance pour les courants alternatifs.

M. Brooks <sup>(5)</sup> trouva que la résistance spécifique d'un mélange comprimé de poudre ou de feuilles d'or et d'argent peut se calculer suivant la règle des mélanges et ne présente pas de résistance complémentaire.

M. Lederer <sup>(6)</sup> part du principe que si la résistance complémentaire était provoquée par une force contre-

---

<sup>(1)</sup> OSTWALD, *Zs. f. Phys. Chem.*, t. XI, 1893, p. 515.

<sup>(2)</sup> LORD RAYLEIGH, *Nature (angl.)*, t. LIV, 1896, p. 154.

<sup>(3)</sup> LIEBENOW, *Zs. f. Elektrochemie*, t. IV, 1897-98, p. 201, 217, 458.

<sup>(4)</sup> WILLOWS, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XII, 1906, p. 604.

<sup>(5)</sup> BROOKS, *Phys. Zs.*, t. XI, 1910, p. 471.

<sup>(6)</sup> LEDERER, *Wiener Ber. Mat. Nat. Kl.*, t. CXVII, IIa, 1908, p. 311.

électromotrice, la chaleur dégagée par le passage du courant dans un alliage résistant serait inférieure à la valeur calculée pour l'effet Joule. Les mesures n'ont pas permis à M. Lederer de constater cette différence.

La théorie électronique ne donne pas non plus de réponse précise sur la résistance complémentaire des alliages.

M. Rieke <sup>(1)</sup> l'attribue à une diminution du nombre des électrons; au contraire, M. Schenk <sup>(2)</sup> est d'avis que le nombre des électrons ne change pas, mais que leur frottement est plus grand dans une solution solide que dans un métal pur.

L'étude du coefficient de température de la résistance présente l'avantage de ne pas être influencé, comme la conductivité spécifique, par les irrégularités de la section ou par les soufflures de l'échantillon. Mais les erreurs des mesures électriques se répercutent plus fortement sur le coefficient de température que sur la conductivité spécifique.

### Pouvoir thermo-électrique et sa variation.

Historique. Relation entre la forme des courbes du pouvoir thermo-électrique et la structure des alliages. Classification des courbes.

Variation du pouvoir thermo-électrique avec la température.

La complexité apparente des courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation a retardé l'application des propriétés thermo-électriques à l'étude de la structure des alliages.

Seebeck <sup>(3)</sup>, qui, le premier, signala les phénomènes thermo-électriques, avait aussi observé la position de quelques alliages dans la série des métaux.

<sup>(1)</sup> RIEKE, *Zs. f. Elektrochemie*, t. XV, 1909, p. 473.

<sup>(2)</sup> SCHENK, *Ann. d. Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXXII, 1910, p. 261.

<sup>(3)</sup> SEEBECK, *Abh. Akad. Berlin*, 1822-23, p. 265.

Rollmann <sup>(1)</sup> reprit cette étude. Il remarqua que souvent les alliages se plaçaient dans la série en dehors des métaux constituants et attribua ceci à la formation de composés définis.

M. Barus <sup>(2)</sup> observe que l'augmentation de la résistance électrique produite par la trempe des aciers est approximativement proportionnelle à la variation simultanée de leur pouvoir thermo-électrique. Ensuite, M. Barus, en collaboration avec M. Strouhal <sup>(3)</sup>, a voulu généraliser sa loi et l'a vérifiée sur quelques alliages d'argent. Comme nous le verrons, il existe pour certains alliages une analogie entre la résistance électrique, ou plutôt la conductivité, et le pouvoir thermo-électrique, mais cette analogie n'est pas générale.

Les travaux les plus vastes et les plus systématiques ont été entrepris par M. Battelli <sup>(4)</sup>. Il arrive à la conclusion assez vague que « la force thermo-électrique des alliages binaires ne se distribue pas entre celle des deux métaux composants suivant la composition de l'alliage. Quelquefois, elle s'attache de préférence à la force électromotrice d'un des deux métaux, s'abaisse pour certaines proportions et s'élève pour d'autres. »

M. Englisch <sup>(5)</sup> voit une analogie entre la variation de la résistance électrique et la variation de la force électromotrice d'un alliage liquide (BiHgPb).

M. Steinmann <sup>(6)</sup> déduit de l'étude de quelques séries

<sup>(1)</sup> ROLLMANN, *Pogg. Ann.*, t. LXXXIII, 1851, p. 77; t. LXXXIV, 1851, p. 275; t. LXXXIX, 1853, p. 90.

<sup>(2)</sup> BARUS, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. VIII, 1879, p. 341.

<sup>(3)</sup> STROUHAL et BARUS, *Abh. K. Bom. Gesell. d. Wiss.*, 6<sup>e</sup> série, t. XII, 1883, p. 84; *Mat. not. Kl.*, nos 14 et 15.

<sup>(4)</sup> BATTELLI, *Mem. Acc. Torino*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXVI, 1885, p. 487; *Atti Inst. Veneto*, 6<sup>e</sup> série, t. V, 1886-87, p. 1187.

<sup>(5)</sup> ENGLISH, *Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 591.

<sup>(6)</sup> STEINMANN, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1300.

incomplètes, que « les courbes de force électromotrice des alliages binaires sont superposées dans l'ordre de teneur en l'un des composants et sont comprises toutes entre celles des composants ou toutes en dehors ».

M. Toutourine <sup>(1)</sup>, en se basant sur ses travaux personnels, dont il ne publie pas les données, arrive à la conclusion que le pouvoir thermo-électrique entre deux composés définis est toujours représenté par une droite, ce qui se trouve en contradiction formelle avec l'expérience la plus élémentaire.

MM. Pouchine et Maximenko <sup>(2)</sup> observent pour l'alliage argent-zinc que « l'éloignement de la courbe de la force électromotrice de sa ligne de zéro correspond à une augmentation de la résistance de l'alliage ». Cette relation est plus générale que celle de M. Barus, mais aussi plus vague.

M. Haken <sup>(3)</sup> trouve pour les alliages du tellure que « le parcours des courbes (du pouvoir thermo-électrique) entre les métaux et les composés définis est continu et il apparaît que la formation des solutions solides s'exprime par une forte courbure de la courbe correspondante, alors que pour un mélange mécanique à l'état solide la courbure est moins accentuée ». Nous verrons que cette remarque est générale et parfaitement justifiée.

M. Rudolphi <sup>(4)</sup> trouve pour quelques alliages formés par des mélanges ou des solutions solides continus que les courbes du pouvoir thermo-électrique ont une forme analogue aux courbes de conductivité. M. Rudolphi croit que cette analogie est générale.

<sup>(1)</sup> TOUTOURINE, *J. Soc. phys. et chim. russe*, t. XXXVII, 1905, p. 1286.

<sup>(2)</sup> POUCHINE et MAXIMENKO, *Journ. Soc. phys. et chim. russe*, t. XLI, 1909, p. 500.

<sup>(3)</sup> HAKEN, *Ann. d. Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXXII, 1910, p. 291.

<sup>(4)</sup> RUDOLPHI, *Zs. anorg. Chem.*, t. LXVII, 1910, p. 65.

Ces résultats peu précis et souvent contradictoires m'ont fait reprendre <sup>(1)</sup> l'étude des données sur le pouvoir thermo-électrique en les comparant avec la structure des alliages établie par d'autres méthodes.

Je résumerai ici les conclusions auxquelles je suis arrivé.

La courbe représentative d'un alliage binaire formée, en prenant pour abscisses la composition en volume et en ordonnées le pouvoir thermo-électrique, peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

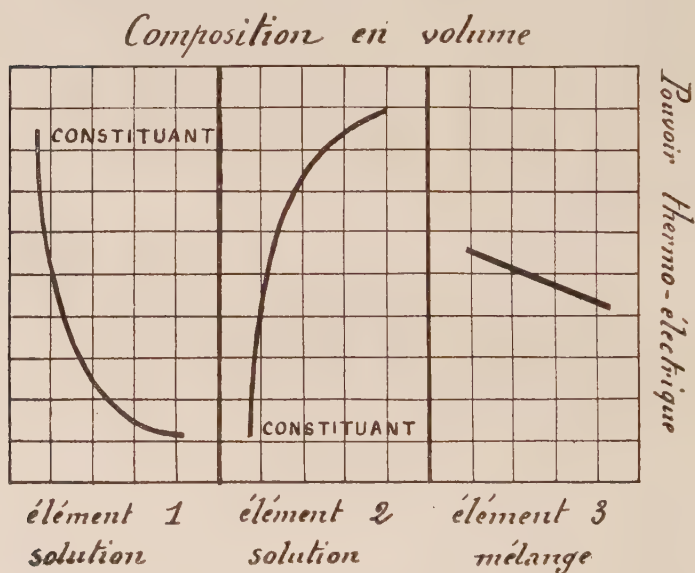


Fig. 10. — Éléments fondamentaux des courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation.

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont

(1) *Revue de Métallurgie*, t. VII, 1910, p. 341.

au nombre de trois, dont les deux premiers correspondent aux solutions solides et le troisième aux mélanges.

Nous les représentons schématiquement sur la figure 10.

Le premier élément fondamental correspondant aux solutions solides (1, *fig. 10*) part du pouvoir thermo-électrique d'un constituant et descend dans la direction des ordonnées négatives plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

Le deuxième élément fondamental correspondant aux solutions solides (2, *fig. 10*) part du pouvoir thermo-électrique d'un constituant et monte dans la direction des ordonnées positives plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

L'élément fondamental correspondant aux mélanges (3, *fig. 10*) entre deux constituants, deux solutions solides ou un constituant et une solution solide se rapproche d'une droite.

*A priori*, on pouvait prévoir que la force thermoélectrique des alliages formés par des mélanges devait être intermédiaire entre celle des deux composants mélangés. Il devait, dans ce cas, se former une quantité de couples locaux dans lesquels les courants circulaires alimentés par la différence des forces électromotrices des deux composants abaissent la force thermoélectrique du constituant le plus fort, d'autant plus que la proportion du constituant le plus faible augmente et que, par conséquent, sa résistance diminue.

Il était plus difficile de prévoir que les solutions solides feraient augmenter ou diminuer le pouvoir thermo-électrique des alliages. On pourrait expliquer ce résultat en admettant dans les solutions solides la formation des couples dont les forces s'ajoutent et font varier la force thermoélectrique résultante. Le sens de cette variation (positif ou négatif) dépend de la nature de l'alliage et peut changer suivant que le constituant est dissous ou

sert de dissolvant. La force de la variation dépend de la nature de l'alliage et du nombre des couples; comme ce nombre, elle passe par un maximum dans une solution solide continue.

Tout se passe donc comme si les couples au sein d'une phase étaient groupés en série et les couples formés par des phases différentes groupées en parallèle.

La courbe du pouvoir thermo-électrique entre deux constituants peut présenter 13 formes, dont 6 principales et 7 dérivées, que nous classerons suivant le nombre de branches, chaque branche étant formée par un élément fondamental. Les lettres servent à désigner la forme de la courbe, entre parenthèses sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

1 branche. Un cas est possible :

A (3). La courbe du pouvoir thermo-électrique se confond avec l'élément (3). Les deux constituants forment un mélange mécanique (*fig. 11*).

2 branches. Huit cas se présentent :

B (1, 1). La courbe se compose de deux éléments (1). Les deux constituants forment une solution solide continue (*fig. 12*).

B' (2, 2). La courbe se compose de deux éléments (2). Elle dérive de la forme précédente, si nous changeons la définition du sens positif du courant thermo-électrique. Même signification.

C (1, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (2). Dans ce cas, la courbe est discontinue, les deux branches se dirigeant en sens inverse et le pouvoir thermo-électrique passe brusquement du maximum au minimum. Les deux constituants forment une solution solide ininterrompue.

C' (2, 1). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant. Même signification.

Ces formes discontinues n'ont pas été observées, elles peuvent être considérées plutôt comme des limites vers lesquelles tendent les formes F et F'.

D (1, 3). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (3). La solution solide du deuxième constituant dans le premier forme un mélange mécanique avec le deuxième constituant.

D' (2, 3). Dérive de la forme précédente par le changement de la signification du sens positif du courant. Même signification.

D'' (3, 1). Dérive de la forme D par l'inversion du pourcentage. La solution solide du premier constituant dans le deuxième forme un mélange mécanique avec le premier constituant.

D''' (3, 2). Dérive de la forme D' par l'inversion du pourcentage. Même signification que pour la forme D'' (fig. 13).

3 branches. Quatre cas se présentent dans lesquels les deux constituants forment des solutions solides limites, qui se mélangent mécaniquement entre eux.

E (1, 3, 1). La courbe se compose de deux éléments (1) reliés par l'élément (3) :

E' (2, 3, 2). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant.

F (1, 3, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et (2) reliés par l'élément (3) (fig. 14).

F' (2, 3, 1). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant.

La courbe du pouvoir thermo-électrique ne peut pas avoir plus de trois branches entre deux constituants voisins; lorsque la courbe du pouvoir thermo-électrique entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

La position du composé défini sur la courbe du pouvoir

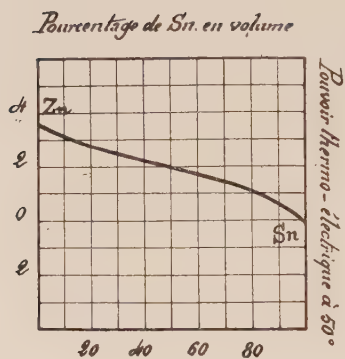


Fig. 11. — Zn Sn suivant  
M. Rudolfi (1910).

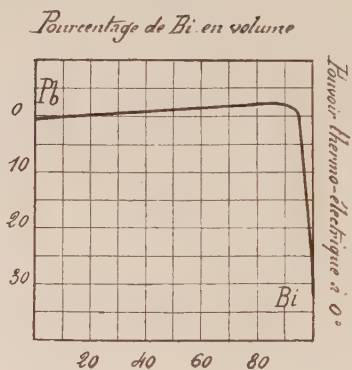


Fig. 13. — Pb Bi suivant  
M. Battelli (1886).

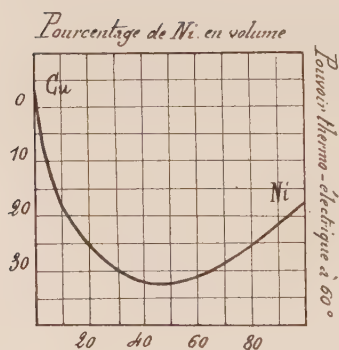


Fig. 12. — Cu Ni suivant  
M. Englisch (1893).

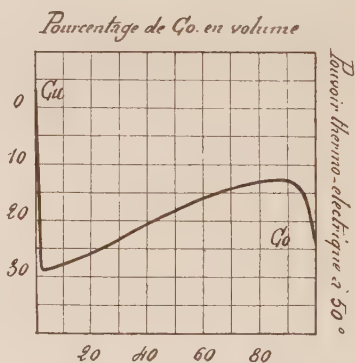


Fig. 14. — Cu Co suivant  
M. Reichardt (1901).

COURBES TYPQUES DU POUVOIR THERMO-ÉLECTRIQUE.

thermo-électrique dépend de la succession des éléments de ses deux côtés. Ainsi, lorsque le composé défini réunit deux éléments (1) ou deux éléments (2), il occupe un maximum ou un minimum de la courbe. Lorsque le composé défini réunit un élément (3) avec un autre élément quelconque, il n'est marqué que par un point anguleux. Enfin, lorsqu'il réunit un élément (1) avec un élément (2), il se trouve au milieu d'une branche en forme de S et n'est marqué par aucune discontinuité.

Les figures 11, 12, 13 et 14 représentent quelques courbes typiques du pouvoir thermo-électrique. En plus des alliages zinc-étain (*fig* 11), cuivre-nickel (*fig*, 12), plomb-bismuth (*fig*. 13), dont la structure a été indiquée au sujet de leur conductivité électrique (p. 15), nous donnons la courbe du pouvoir thermo-électrique des alliages cuivre-cobalt (*fig*. 14), qui sont formés par deux solutions solides limites et un mélange de ces solutions (1).

Si nous faisons le diagramme de la variation du pouvoir thermo-électrique avec la température, nous trouvons qu'il se compose des mêmes éléments fondamentaux que le diagramme du pouvoir thermo-électrique, mais ces éléments sont groupés très souvent d'une façon différente, l'élément (1) prenant quelquefois la place de l'élément (2), et l'élément (2) celle de l'élément (1). Par exemple, aux formes D et E du pouvoir thermo-électrique peut correspondre la forme D' et F de la variation du pouvoir thermo-électrique.

La forme de la courbe du pouvoir thermo-électrique change donc avec la température, et à certaines températures les éléments fondamentaux représentant des solutions solides peuvent changer de direction en passant par une droite. L'absence de l'élément (1) ou (2) sur la courbe du pouvoir thermo-électrique ne nous prouve

---

(1) SAHMEN, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 1.

donc pas l'absence de la solution solide, tandis que la présence de ces éléments est un indice certain de la présence d'une solution solide.

La courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique ne change pas avec la température, ou change très peu, et pourrait nous donner des indications plus précises que la courbe du pouvoir thermo-électrique, mais elle est beaucoup plus sujette à des erreurs expérimentales.

Ce manque relatif de précision, qui se répercute dans l'extrapolation des courbes du pouvoir thermo-électrique, en dehors des températures de l'expérience, nous empêche aussi d'adopter la solution la plus logique qui consisterait à baser l'étude du pouvoir thermo-électrique sur sa valeur au zéro absolu et sur sa variation.

La limite de l'extension des éléments fondamentaux représentant les solutions solides est souvent rendue imprécise par le fait que l'élément (3), exprimant le pouvoir thermo-électrique des mélanges, ne se confond pas exactement avec une droite, mais se rapproche d'elle tout en conservant une légère courbure.

Si nous comparons les courbes du pouvoir thermo-électrique à celles de la conductivité électrique, nous voyons que ces dernières sont plus simples, se composant des mêmes éléments fondamentaux (*fig. 10*), mais au nombre de deux, notamment des éléments (1) et (3). Ainsi, quelques formes des courbes du pouvoir thermo-électrique (A, B, D, D'', E) sont semblables aux courbes de conductivité se rapportant à la même structure de l'alliage, d'autres formes diffèrent sensiblement.

La différence entre les formes des courbes du pouvoir thermo-électrique et de la conductivité, provient, je crois, principalement de ce que le pouvoir thermo-électrique peut avoir un sens positif et un sens négatif, tandis que la conductivité n'a que le sens positif. Ainsi, la variation du pouvoir thermo-électrique qui, pour les solutions

solides, se produit dans les deux directions, ne se répercute sur la conductivité que dans un seul sens, en tendant toujours à s'opposer au passage du courant.

En admettant cette distinction, on trouve facilement le parallélisme entre les courbes du pouvoir thermo-électrique et celles de la conductivité.

Comme la plupart des méthodes indirectes, l'étude du pouvoir thermo-électrique ne peut pas donner toute seule une indication certaine sur la structure des alliages, mais elle peut devenir un auxiliaire précieux, étant employée avec d'autres méthodes électriques et contrôlée par la micrographie.

### Force électromotrice de dissolution

Relation établie par M. Laurie. Remarque de M. H. Le Chatelier.  
Formation de la pile. Méthode de mesures. Classification des courbes. Exemples.

M. Laurie <sup>(1)</sup> a fait le premier des recherches sur la force électromotrice de dissolution des alliages, dont il exprime ainsi le principe.

« Si nous mettons une lame de zinc et une en cuivre dans une solution, nous obtiendrons entre les deux électrodes une force électromotrice que nous pouvons mesurer avec un électromètre. Si nous remplaçons la lame de zinc par une lame en cuivre, nous n'observerons pratiquement pas de force électromotrice entre les deux électrodes en cuivre. Si nous attachons un petit morceau de zinc à une des lames de cuivre au-dessous de la solution, nous obtiendrons approximativement la force électromotrice entre le cuivre et le zinc; et si nous supposons le zinc, même se trouvant en petite quantité, régulièrement mélangé au cuivre, il polariserait le cuivre et la lame composée aurait

---

<sup>(1)</sup> LAURIE, *J. Chem. Soc.*, t. LXV, 1094, p. 1031.

donné une force électromotrice comme si elle ne contenait que du zinc. Mais, si le zinc est entré en combinaison avec le cuivre, il ne serait plus capable de polariser le cuivre et nous avons alors à faire avec un nouveau métal au lieu d'un mélange de deux métaux » (p. 103).

En plus des alliages formés par des mélanges et dont la force électromotrice reste constante dans toutes les proportions entre deux constituants, M. Laurie avait indiqué des alliages dont la force électromotrice variait graduellement; M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup> a fait observer que ces alliages répondent à des solutions solides.

A chaque composé défini correspond une force électromotrice particulière, ordinairement intermédiaire entre celles des deux métaux composants.

Les expériences faites sur la force électromotrice de dissolution des alliages sont difficilement comparables entre eux et n'ont donné que des résultats assez grossiers. Le manque de précision et les divergences dépendent principalement du mode de formation de la pile et de la façon dont les mesures ont été faites.

Le mode de formation de la pile diffère sensiblement suivant les expérimentateurs.

M. Laurie <sup>(2)</sup> employait dans ses dernières expériences du chlorure de sodium, comme électrolyte pour tous les alliages, comme deuxième électrode le métal le plus noble de l'alliage.

M. Ostwald <sup>(3)</sup> critique cette disposition, parce que la dissolution de l'alliage change la composition de l'électrolyte et fait varier la force électromotrice de la pile ainsi constituée.

---

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 192.

<sup>(2)</sup> LAURIE, *Loc. cit.*

<sup>(3)</sup> OSTWALD, *Zs. Phys. chem.*, t. XVI, 1895, p. 749.

M. Herschkowitsch <sup>(1)</sup>, en suivant les indications de M. Ostwald, emploie comme électrode le métal le moins noble de l'alliage et comme électrolyte le sel de ce métal.

Cette installation a été suivie par la plupart des expérimentateurs ultérieurs.

M. Reinders <sup>(2)</sup> fait remarquer que les deux métaux de l'alliage passent dans la solution et emploie comme électrolyte le mélange des sels de ces deux métaux, et comme électrode le moins noble des deux métaux.

Dans tous ces perfectionnements l'effort a été dirigé sur l'obtention d'un électrolyte à composition invariable, bien que la variation de la composition de l'électrolyte par la dissolution de l'électrode et l'erreur dans la mesure de la force électromotrice de dissolution qui en résulte, puissent être facilement rendus négligeables par l'addition à un électrolyte arbitraire de quelques pour 100 des sels renfermant les métaux de l'alliage.

Au contraire, aucune précaution n'était ordinairement prise pour éviter la polarisation de l'anode par le courant principal, alors que cette cause d'erreur peut influencer fortement les résultats des mesures.

La façon dont les mesures de la force électromotrice de dissolution ont été souvent faites peut aussi soulever des objections.

La plupart des expérimentateurs attendaient que la force électromotrice de la pile soit devenue approximativement constante, sans approfondir les causes des variations qui diffèrent suivant que l'alliage est formé par un mélange ou une solution solide. Lorsque nous mettons comme électrode un alliage formé d'un mélange mécanique de deux constituants, il se produit dans l'alliage des piles locales où le constituant le moins actif forme l'anode et se polarise.

<sup>(1)</sup> HERSCHKOWITSCH, *Zs. phys. Chem.*, t. XXVII, 1899, p. 123.

<sup>(2)</sup> REINDERS, *Zs. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 609.

Pendant cette polarisation, qui ne dure ordinairement qu'une fraction de minute, la force électromotrice de la pile monte jusqu'à la valeur du constituant le plus actif, qui seul alors soutient le travail de la pile et s'épuise dans un temps plus ou moins long, suivant sa teneur dans l'alliage. La force électromotrice baisse alors jusqu'à celle du constituant le moins actif où elle reste de nouveau stationnaire, jusqu'au moment où la dissolution du constituant moins actif découvre de nouveaux cristaux du constituant plus actif. Lorsqu'une solution solide sert d'électrode, les différents cristaux qui la composent n'ont ordinairement pas la même teneur et, par conséquent, pas la même force électromotrice, il se produit donc, comme dans le cas précédent, une polarisation des éléments les moins actifs et une élévation de la force électromotrice, mais beaucoup plus lente, durant quelquefois des heures.

Les courbes de la force électromotrice peuvent donc être composées, ou des valeurs maxima de cette force correspondant au constituant le plus actif, ou des valeurs minima correspondant au constituant le moins actif. Les valeurs maxima sont plus faciles et plus précises à observer.

Au contraire, si l'on prend les valeurs de la force électromotrice devenue approximativement constante, les courbes sont composées d'éléments hétérogènes, représentant quelquefois la force électromotrice maxima pour les solutions solides et la force électromotrice minima pour les mélanges.

Résumons les relations entre la constitution de l'alliage et sa force électromotrice de dissolution.

La courbe représentative d'un alliage binaire, formée en prenant pour abscisses la composition en volume, et en ordonnées la force électromotrice de dissolution peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

Les courbes de la force électromotrice de dissolution conservent leur forme caractéristique, si la composition est donnée en poids ou en atomes. C'est donc uniquement par analogie avec les autres propriétés électriques que la composition est prise en volume.

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont au nombre de deux, dont le premier correspond aux solutions solides, le deuxième aux mélanges.

Nous représentons schématiquement sur la figure 15

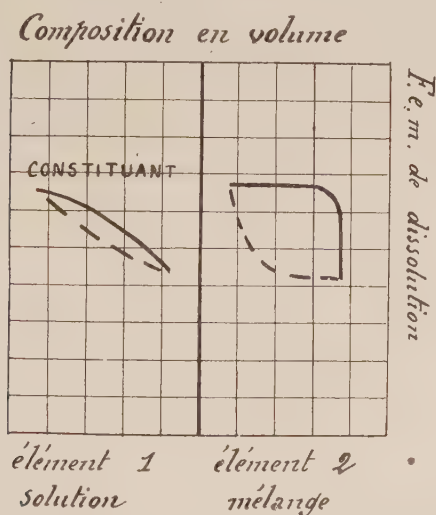


Fig. 15. — Éléments fondamentaux des courbes de la force électromotrices de dissolution.

ces éléments fondamentaux, en indiquant par le trait continu leur forme pour la force électromotrice maxima, et par le trait en pointillé leur forme pour la force électromotrice minima.

Les deux éléments ne diffèrent que par la force de leur courbure, qui est moins accentuée pour les solutions

solides que pour les mélanges où elle tend vers l'angle droit.

La courbe de la force électromotrice de dissolution entre deux constituants peut présenter 5 formes que nous classerons suivant le nombre de branches, en admettant que l'élément fondamental des solutions solides est formé d'une branche, alors que celui des mélanges est formé de deux branches.

Les lettres servent à désigner la forme de la courbe, entre parenthèses sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

Une branche. Un cas est possible :

A. (1). La courbe de la force électromotrice de dissolution se confond avec l'élément(1). Les deux constituants forment une solution solide continue (*fig.* 16).

Deux branches. Un cas est possible :

B (2). La courbe se confond avec l'élément (2). Les deux constituants forment un mélange mécanique (*fig.* 17).

Trois branches. Deux cas se présentent :

C (1 et 2). La solution solide du constituant moins actif dans le constituant plus actif forme un mélange mécanique avec le constituant moins actif.

D (1 et 2). La solution solide du constituant plus actif dans le constituant moins actif forme un mélange mécanique avec le constituant plus actif (*fig.* 18).

Quatre branches. Un cas est possible :

E (1, 2, 1) Les deux constituants forment des solutions solides limites qui se mélangent mécaniquement (*fig.* 19).

La courbe de la force électromotrice de dissolution entre deux constituants ne peut pas avoir plus de quatre branches; lorsque cette courbe entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

La position du composé défini n'est marquée par aucune discontinuité, lorsqu'il a une force électromotrice supé-

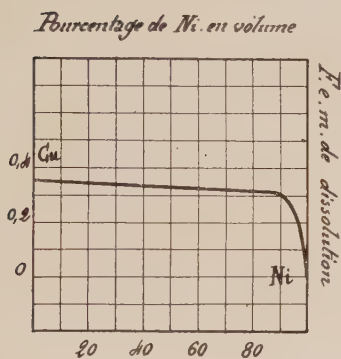


Fig. 16. — Cu Ni suivant M. Vigouroux (1909).

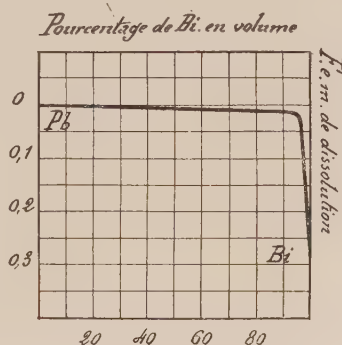


Fig. 18. — Pb Bi suivant M. Puchine (1907).

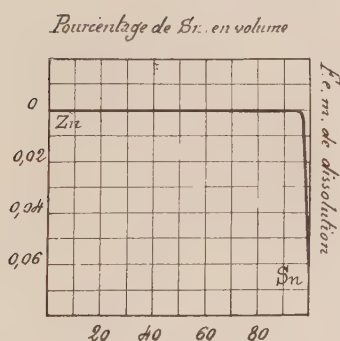


Fig. 17. Zn Sn suivant M. Herschkovitch (1898).

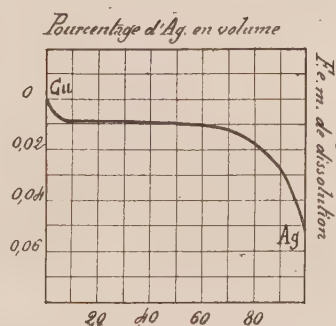


Fig. 19. — Cu Ag suivant M. Herschkovitch (1898).

COURBES TYPIQUES DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DISSOLUTION.

rieure à celle des deux constituants voisins avec lesquels il forme un mélange mécanique. Ce cas se présente rarement.

Sur les figures 16, 17, 18 et 19, nous représentons les courbes de la force électromotrice de dissolution des alliages cuivre-nickel, formant une solution solide (*fig. 16*), zinc-étain, formant un mélange mécanique (*fig. 17*), plomb-bismuth, formant une solution solide limite du plomb dans du bismuth (*fig. 18*) et cuivre-argent formant deux solutions solides limites (*fig. 19*).

Ces courbes ont été obtenues par les méthodes ordinaires contre lesquelles nous avons formulé quelques objections. Nous voyons que sur ces courbes les solutions solides se distinguent assez faiblement des mélanges, probablement à cause d'un refroidissement trop rapide des échantillons qui a pu rendre hétérogène la structure des solutions solides.

La force électromotrice de dissolution indique surtout les composés définis formant des mélanges mécaniques entre eux, alors que les autres propriétés électriques montrent plus nettement les composés définis entourés de solutions solides.

Les différentes méthodes électriques se complètent donc mutuellement et peuvent ainsi, dans leur ensemble et contrôlées par la micrographie, donner des indications précises sur la structure des alliages.

---

## II. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET MESURES.

Deux méthodes de préparation des échantillons. Mesure de la résistance électrique et de sa variation. Mesure du pouvoir thermo-électrique et de sa variation. Mesure de la force électromotrice de dissolution. Micrographie.

Les études des propriétés électriques ont été faites sur des barreaux coulés, la fragilité de la majeure partie des alliages ne permettant par leur étirage en fils. La forme de ces barreaux permettait l'exécution de toutes les mesures sur le même échantillon.

Pour la préparation, je me suis servi concurremment de deux méthodes. La première donnait des échantillons pour l'étude générale, alors que la deuxième plus précise, mais aussi plus délicate, les fournissait pour le contrôle.

*Première méthode.* — Les métaux entrant dans la composition de l'alliage, pesés à un centigramme près, étaient fondus dans un four Meker, chauffé par un mélange de gaz et d'air comprimé. La fusion se faisait sous une couche d'un mélange équimoléculaire de chlorure de sodium et de potassium, dans un creuset en terre réfractaire brasqué d'alumine, ou dans un creuset en charbon graphité (pour les alliages de magnésium).

Le métal fondu était coulé dans une lingotière aspirante, dont le schéma est reproduit sur la figure 20. Cette forme

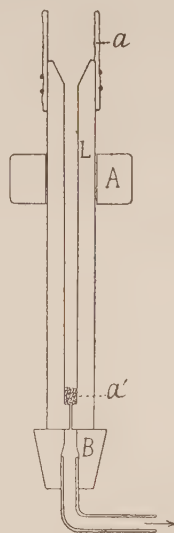


Fig. 20. — Lingotière.  
 $\frac{1}{3}$  de la grandeur naturelle.

L, lingotière; A, anneau de serrage; B, bouchon en caoutchouc; a et a', amiante.

particulière était nécessaire pour augmenter la vitesse de la coulée des alliages peu fluides et pour empêcher ainsi leur solidification prématurée. La lingotière (L) avait 15<sup>cm</sup> de long, 5<sup>mm</sup> de diamètre intérieur et finissait par un tube de 1<sup>mm</sup> de diamètre. Ce tube reliait la lingotière à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un bouchon tubulaire en caoutchouc (B) sur lequel la lingotière était appliquée. Une couronne en amiante (a) permettait de verser rapidement l'alliage, alors qu'un tampon en amiante (a') empêchait sa pénétration dans le tube étroit. Un anneau (A) assurait à l'aide d'une vis le serrage de la lingotière.

*Deuxième méthode.* — Pour préparer les échantillons de contrôle servant surtout à vérifier les propriétés des composés définis, j'ai employé une méthode différente.

Pour la fusion était employé un four à résistance électrique, système Guntz (1), dont la température pouvait facilement être maintenue constante à 10° près. Un tube en porcelaine vernie traversait le four et permettait d'y faire le vide au  $\frac{1}{1000}$  de millimètre à l'aide d'une trompe de Berlemont (méthode de Springel, remontage de mercure de Verneuil). Un couple Le Chatelier à 10 pour 100 de rhodium indiquait directement la température du four sur un galvanomètre calibré pour le couple.

Après une première fusion dans ce four, l'alliage, dont l'homogénéité pouvait être insuffisante, était cassé en petits morceaux et remis dans le four. Contre ces morceaux butait un tube en silice, long de 15<sup>cm</sup>, d'un diamètre intérieur de 5<sup>mm</sup>, et fermé à son extrémité supérieure. Le vide se faisait à froid dans le four et, par conséquent, dans le tube en silice. Le four était chauffé ensuite, et le tube en silice s'enfonçait en partie dans l'alliage

---

(1) GUNTZ, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 153.

fondu par son extrémité ouverte. Il suffisait donc de faire entrer dans le four un gaz inerte, du  $\text{CO}^2$  sec, dans la circonstance, pour que sa pression fasse entrer l'alliage dans le tube en silice qui était alors retiré et trempé dans de l'eau froide. Le prix élevé des tubes en silice et l'attaque superficielle de ces tubes par les alliages riches en aluminium (ou en magnésium) présentent les inconvénients de cette méthode.

Les deux méthodes permettent de conserver très sensiblement la composition synthétique des alliages. Les analyses faites pour rendre compte du degré de leur précision ont montré que les différences entre la synthèse et l'analyse ne dépassent pas 0,4 pour 100 pour la première méthode, et sont de l'ordre de grandeur des erreurs de l'analyse pour la deuxième méthode.

Les mesures faites sur les barreaux obtenus par une de ces méthodes et refroidis brusquement après la coulée, donnaient les valeurs pour l'alliage trempé.

Pour recuire, on plaçait les barreaux dans le vide du four à résistance où on les chauffait pendant 4-5 heures à une température inférieure d'une cinquantaine de degrés à leur point de fusion commençante; ensuite, on les refroidissait très lentement.

*Résistance électrique.* — La résistance électrique des échantillons, qui avait de 50 à 5000 microhms a été mesurée par un pont de Thomson. Les fils pour la dérivation du courant étaient fixés sur l'échantillon à l'aide d'une prise de courant en forme d'anneau et ne communiquant avec l'échantillon que par une vis de pression pointue, le reste de la prise du courant étant isolé. La position de la dérivation sur le barreau correspondait ainsi exactement à la position des vis et pouvait être facilement déterminée. J'ai adopté cette disposition surtout à cause de la difficulté des soudures sur les alliages d'aluminium.

Les mesures de la résistance ont été effectuées à des températures fixes  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ . Les échantillons enfermés dans des tubes en verre mince demandaient de 10 à 15 minutes pour prendre la température ambiante, ce qui aurait rendu très inexactes les mesures à température variable.

La section moyenne des barreaux était calculée en l'assimilant à une ellipse, dont les deux axes étaient déterminés à l'aide d'une vis de Palmer à  $0^{\text{mm}},01$  près.

La conductivité spécifique est définie comme l'inverse de la résistance en microhms d'un centimètre cube à  $0^{\circ}$ . Dans les Tableaux et sur les diagrammes ces valeurs ont été multipliées par 100.

Le coefficient de température de la résistance représente l'augmentation moyenne de la résistance pour  $1^{\circ}$  entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , rapportée à la résistance à  $0^{\circ}$ .

Sur les diagrammes de la conductivité et du coefficient de température, la ligne continue correspond aux alliages recuits, la ligne en pointillé aux alliages trempés.

*Pouvoir thermo-électrique.* — La force thermo-électrique des alliages était mesurée par la déviation d'un galvanomètre Déprez-d'Arsonval, dont on connaissait la résistance (199,6 ohms) et la constante (22 megohms). La résistance des échantillons étant négligeable vis-à-vis de celle du cadre du galvanomètre, les forces électromotrices étaient très approximativement proportionnelles aux déviations. La force électromotrice a été mesurée entre  $0^{\circ}$  et  $+100^{\circ}$  et entre  $0^{\circ}$  et  $-78^{\circ}$ , cette dernière température étant obtenue par un mélange d'acide carbonique solide avec de l'acétone. Les valeurs obtenues permettent de déduire les coefficients du pouvoir thermo-électrique exprimé par une fonction linéaire,

$$\frac{dE}{dt} = A + Bt.$$

Le pouvoir thermo-électrique mesuré par rapport au

cuivre a été rapporté ensuite au plomb, le pouvoir thermo-électrique du fil de cuivre par rapport au plomb étant

$$\frac{dE}{dt} = 2,88 + 0,0098 t.$$

Les valeurs du pouvoir thermo-électrique sont données en microvolts.

Sur les diagrammes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation, la ligne continue correspond aux alliages recuits, la ligne en pointillé aux alliages trempés.

*Force électro-motrice de dissolution.* — La force électromotrice de dissolution des alliages a été mesurée dans une dissolution saturée de chlorure d'ammonium auquel furent ajoutés quelques (2 à 3) pour 100 de sels des deux métaux entrant dans l'alliage. Comme anode, servait une plaque de charbon graphité, dépolarisée par du bioxyde de manganèse. Au commencement et à la fin de chaque essai, la force électromotrice de la pile a été vérifiée par un échantillon type et des corrections correspondantes furent faites. La force électromotrice de la pile a été mesurée directement par un voltmètre donnant 0,01 de volts. La valeur maxima et les valeurs minima de la force électromotrice ont été notées. Ces valeurs sont exprimées en volts.

Lorsque les alliages sont homogènes, les différences produites par la trempe dans leur force électromotrice de dissolution sont inférieures aux erreurs expérimentales, je me suis donc borné à indiquer les valeurs obtenues pour les alliages recuits.

Sur les diagrammes de la force électromotrice de dissolution, la ligne continue correspond aux valeurs maxima la ligne en pointillé aux valeurs minima.

*Micrographie.* — La micrographie est un auxiliaire indispensable pour l'étude des alliages, quelle que soit la méthode principale employée pour cette étude. Dans

mon travail la micrographie a été faite, à l'aide d'un microscope Le Chatelier, sur tous les échantillons ayant servi à l'étude des propriétés électriques. Pour la reproduction photographique, ces échantillons furent refondus et refroidis lentement pour augmenter la grosseur des cristaux. Je n'ai reproduit, dans ce Mémoire, qu'un petit nombre de micrographies obtenues, en choisissant surtout celles qui concernaient les composés définis nouvellement trouvés ou démentis.

En plus de la micrographie des échantillons, j'ai fait la micrographie des filiations des métaux correspondants. Le principe des filiations, qui a été indiqué par M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup>, consiste à superposer à l'état fondu, pendant quelques minutes, deux métaux dans l'ordre de leur densité. La diffusion d'un métal dans l'autre permet alors d'obtenir dans le même lingot toute la série d'alliages que ces métaux sont capables de former. La simplicité de la méthode et la netteté des résultats auxquels elle permet d'arriver la destinent à rendre des services appréciables, aussi bien dans l'étude préliminaire, que dans le contrôle des résultats obtenus par d'autres méthodes.

Dans toutes les études micrographiques, m'ont été d'une grande utilité les conseils avisés de M. G. Le Grix, à qui je dois ici des remerciements amicaux et sincères.

---

(1) H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 5<sup>e</sup> série, t. VI, 1900, p. 365.

---

### III. — ALLIAGES NE FORMANT PAS DE COMPOSÉS DÉFINIS.

Les alliages de l'aluminium avec le zinc, l'étain et le bismuth ne forment pas de composés définis. A l'état fondu, l'aluminium est soluble en toutes proportions dans le zinc et l'étain, il n'est que peu soluble dans le bismuth. Tous ces alliages montrent une anomalie commune pour la force électromotrice de dissolution qui est supérieure pour l'alliage que pour les métaux constituants.

#### Aluminium-zinc.

Historique. Etude des propriétés électriques. Micrographie.

Les alliages de l'aluminium avec le zinc sont malléables, sensiblement plus durs et moins altérables que l'aluminium pur.

M. Gautier <sup>(1)</sup> détermina la courbe de solidification commençante de ces alliages et trouva qu'elle se compose de deux branches se coupant au point de fusion eutectique, que, par conséquent, la courbe n'indiquait pas de composés définis. Cette courbe est reproduite sur la figure 21.

Aux mêmes résultats arrivent Heycock et Neville <sup>(2)</sup>, qui, comme Gautier, avaient déterminé la courbe de solidification commençante, sans marquer l'étendue de l'eutectique.

M. Shepherd <sup>(3)</sup> trouve par l'étude micrographique

---

(1) GAUTIER, *Bull. Soc. Encour.*, 5<sup>e</sup> série, t. I, 1896, p. 1293.

(2) HEYCOCK et NEVILLE, *J. Chem. Soc.*, t. LXXI, 1897, p. 383.

(3) SHEPHERD, *J. phys. Chem.*, t. IX, 1905, p. 504.

que les alliages aluminium-zinc se composent de deux solutions solides et d'un mélange mécanique de ces solutions. Il fixe à 50 pour 100 en poids la limite de solubilité du zinc dans de l'aluminium, et à 4 pour 100 la limite de solubilité de l'aluminium dans le zinc.

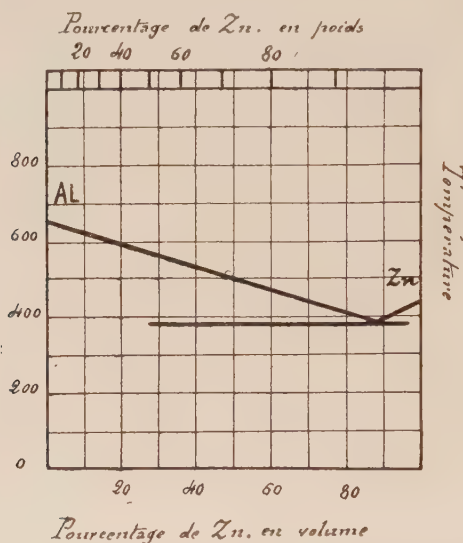


Fig. 21. — Fusibilité de Al Zn suivant M. Gautier (1896).

M. Battelli <sup>(1)</sup> indique quelques valeurs pour la force thermo-électrique entre 0° et 100° par rapport au plomb, qui ne diffèrent pas sensiblement de celles que j'ai obtenues.

M. Pécheux <sup>(2)</sup> étudia la force thermo-électrique des alliages aluminium-zinc par rapport au cuivre entre 9°,5 et 380°. Les valeurs obtenues entre 9°,5 et 100° ont été les suivantes :

<sup>(1)</sup> BATTELLI, *Atti R. Inst. Veneto*, 6<sup>e</sup> série, t. V, 1886-87, p. 1148.

<sup>(2)</sup> PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, t. 1904, p. 1202.

| Pour 100<br>de Zn<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. | Pour 100<br>de Zn<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Al. ....                       | —177,90                            | 54,7....                       | —166,54                            |
| 16,7....                       | —166,54                            | 70,7....                       | —113,55                            |
| 19,4....                       | —181,68                            | 82,9....                       | — 64,35                            |
| 28,6....                       | —174,12                            | 88,0....                       | — 49,21                            |
| 37,6....                       | —161,47                            | Zn ....                        | — 18,92                            |
| 44,5....                       | —151,40                            |                                |                                    |

La force thermo-électrique du cuivre par rapport au plomb étant dans les expériences de M. Pécheux de 2,57 microvolts par degré, on peut voir que ces nombres donnent une courbe qui se rapproche davantage de la ligne du plomb, que la courbe qui dérive de mes expériences. La différence n'est pourtant pas très grande.

L'aluminium employé dans mes expériences était pur à 99,7 pour 100 et renfermait 0,1 pour 100 de fer et 0,2 pour 100 de silicium. Le zinc pouvait être considéré comme chimiquement pur, ne renfermant que des traces d'impuretés.

Pour calculer le pourcentage en volume nous avons admis pour la densité de l'aluminium 2,70, pour celle du zinc 7,13.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-zinc sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes reproduits sur les figures 22, 23, 24 et 25.

La courbe de conductivité (*fig. 22*) pour le métal recuit et la courbe du coefficient de température (*fig. 23*) pour le métal trempé et recuit affectent la forme D de notre classification (*voir p. 14*) La courbe de conductivité pour l'alliage trempé prend une forme anormale à cause de la conductivité très faible du zinc trempé. Cette anomalie peut être expliquée par une modification allotropique du zinc qui change de structure aux environs de 360°,

*Propriétés électriques des alliages aluminium-zinc.*

| Composition<br>pour 100<br>de Zn | Conductivité<br>$\times 10^3$ |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt.$ |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |
|----------------------------------|-------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|---------------------------|---------|--------------------------------|
|                                  | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                           | Trempé. | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                   | Trempé. |                                |
| Al.....                          | 40,1                          | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | -0,07                         | -0,04   | -0,0002                   | -0,0006 | 1,20 1,10                      |
| ».....                           | 25,6                          | 25,8    | 0,00223                           | 0,00166 | +0,41                         | +0,55   | +0,0007                   | +0,0029 | 1,48 1,25                      |
| ».....                           | 20,1                          | 18,6    | 0,00194                           | 0,00120 | +0,53                         | +0,78   | +0,0032                   | +0,0040 | 1,51 1,40                      |
| ».....                           | 17,5                          | 15,4    | 0,00172                           | 0,00110 | +0,71                         | +0,88   | +0,0044                   | +0,0047 | 1,50 1,44                      |
| ».....                           | 17,2                          | 15,1    | 0,00163                           | 0,00121 | +0,98                         | +1,01   | +0,0052                   | +0,0058 | 1,48 1,44                      |
| ».....                           | 16,8                          | 14,7    | 0,00148                           | 0,00112 | +1,19                         | +1,17   | +0,0066                   | +0,0069 | 1,48 1,45                      |
| ».....                           | 16,8                          | 14,5    | 0,00168                           | 0,00119 | +1,40                         | +1,43   | +0,0100                   | +0,0104 | 1,50 1,46                      |
| ».....                           | 16,9                          | 14,4    | 0,00159                           | 0,00113 | +1,56                         | +1,64   | +0,0105                   | +0,0113 | 1,49 1,45                      |
| ».....                           | 16,8                          | 14,2    | 0,00173                           | 0,00129 | +1,68                         | +1,83   | +0,0120                   | +0,0130 | 1,48 1,45                      |
| ».....                           | 16,5                          | 14,5    | 0,00165                           | 0,00137 | +1,83                         | +1,85   | +0,0126                   | +0,0131 | 1,50 1,44                      |
| ».....                           | 16,6                          | 14,4    | 0,00186                           | 0,00122 | +2,02                         | +2,13   | +0,0154                   | +0,0150 | 1,48 1,44                      |
| ».....                           | 16,8                          | 14,3    | 0,00245                           | 0,00156 | +2,09                         | +2,60   | +0,0169                   | +0,0156 | 1,49 1,44                      |
| Zn.....                          | 18,5                          | 11,2    | 0,00438                           | 0,00205 | +1,84                         | +1,62   | +0,0159                   | +0,0136 | 1,47 1,43                      |

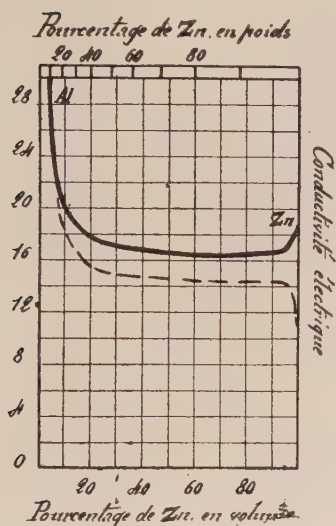


Fig. 22. — Al Zn. Conductivité électrique.

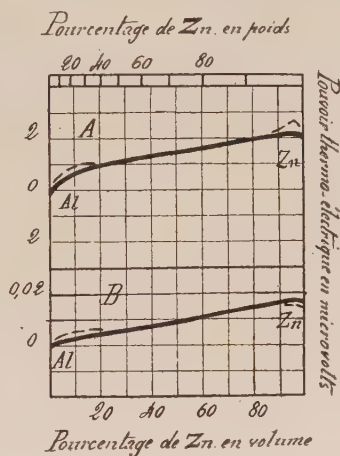


Fig. 24. — Al Zn. Pouvoir thermo-électrique.

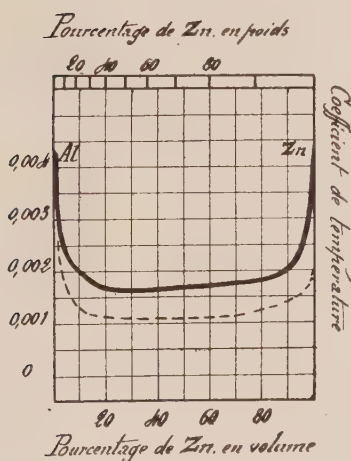


Fig. 23. — Al Zn. Coefficient de température.

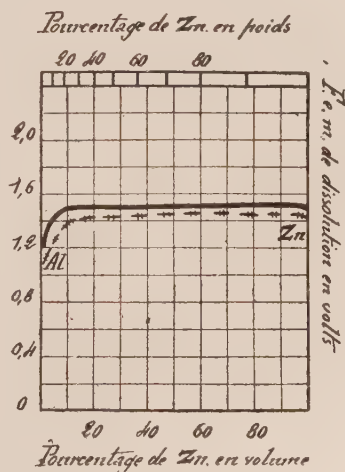


Fig. 25. — Al Zn. F. e. m. de dissolution.

comme l'a montré M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup>, et pourrait par la trempe conserver cette structure à la température ordinaire.

La conductivité et le coefficient de température augmentent par le recuit. Ceci est dû probablement à la restriction des limites des deux solutions solides. Les deux composants, étant moins solubles l'un dans l'autre à la température du recuit qu'à la température de solidification, se séparent davantage en changeant ainsi la composition des deux solutions solides limites et la conductivité de leur mélange.

Les courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation (*fig. 24*) prennent la forme E' de notre classification (*voir* p. 30). L'influence du recuit est assez peu sensible, nous voyons seulement sur la courbe (A) une augmentation assez brusque du pouvoir thermo-électrique produite par la trempe des alliages riches en zinc. Ceci pourrait être expliqué de la même façon que l'anomalie de la courbe de conductivité pour les alliages trempés.

La force électromotrice de dissolution (*fig. 25*) est plus grande pour les alliages zinc-aluminium que pour les deux métaux constituants. Ce phénomène peut s'expliquer de deux façons : ou en admettant que la solution solide d'un des constituants se polarise moins facilement que le métal pur, ou en admettant que cette solution solide se forme avec absorption de chaleur et que l'énergie de la pile est ainsi augmentée. En effet MM. Louginine et Schukareff <sup>(2)</sup> trouvent que la formation des alliages aluminium-zinc se fait avec une absorption de chaleur qui atteint parfois 4 pour 100 de la chaleur de dissolution

---

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. III, 1890, p. 454; *Journ. de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, t. X, 1891, p. 369.

<sup>(2)</sup> LOUGININE et SCHUKAREFF, *Arch. phys. et nat. Genève*, 4<sup>e</sup> série, t. XIII, 1902, p. 5.

de l'alliage. Cette explication pourrait donc suffire pour les alliages aluminium-zinc, où la force électromotrice de dissolution des constituants est peu dépassée par celle des alliages, mais elle aurait été insuffisante pour les autres alliages du même groupe où le phénomène se manifeste beaucoup plus fortement. L'influence de la polarisation de l'aluminium était d'autant plus probable, que la chaleur de dissolution d'un équivalent électrochimique d'aluminium ( $41^{\text{Cal}}$ ) est de beaucoup plus grande que celle d'un équivalent électrochimique de zinc ( $15^{\text{Cal}}$ ), alors que sa force électromotrice de dissolution est inférieure à celle du zinc.

J'ai donc essayé si l'aluminium ne pouvait pas être dépolarisé par l'amalgamation, qui sert ordinairement à dépolariser le zinc. On peut ainsi constater que la force électromotrice de l'aluminium et de tous ses alliages avec le zinc monte à 1,90 volts lorsque les échantillons sont amalgamés préalablement par immersion dans du bichlorure de mercure, et que la courbe représentative prend alors une forme normale. C'est donc cette dernière explication qui me paraît plus générale et plus justifiée que la première.

La figure 36 représente une filiation aluminium-zinc traitée par de l'acide azotique très dilué, qui attaque davantage l'eutectique que les constituants. La structure apparaît comme très simple. A gauche nous voyons les cristaux de la solution solide du zinc dans l'aluminium, ensuite l'eutectique et à droite les cristaux de la solution solide de l'aluminium dans le zinc.

L'étude des propriétés électriques a donc confirmé la structure simple des alliages aluminium-zinc composés de deux solutions solides limites et d'un mélange de ces solutions.

## Aluminium-étain.

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

Les alliages de l'aluminium avec l'étain, employés souvent pour les soudures de l'aluminium, sont plus altérables que l'aluminium pur.

La courbe de fusion des alliages aluminium-étain donne suivant Leverrier un maximum voisin de la composition  $\text{Al}^1\text{Sn}$  (équivalents). M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup> ayant entrepris des expériences de contrôle mentionne que ces recherches ne l'ont pas conduit à un résultat bien net.

M. Gautier <sup>(2)</sup> en étudiant la courbe de solidification commençante trouve un maximum aux environs de 84 pour 100 d'étain ce qui pourrait correspondre approximativement au composé  $\text{AlSn}$  ou  $\text{Al}^2\text{Sn}^3$ .

MM. Campbell et Mathews <sup>(3)</sup> retrouvent ce maximum, et un minimum à 80 pour 100 d'étain, mais font remarquer qu'ils n'ont pas pu apercevoir d'arrêts eutectiques correspondant à ce minimum.

L'étude micrographique les conduit à admettre une solution solide de 10 pour 100 de Sn dans l'Al.

M. Guillet <sup>(4)</sup> isola des lingots obtenus par l'alumino-thermie les alliages de composition  $\text{Al}^1\text{Sn}$  et  $\text{AlSn}$ .

MM. Anderson et Lean <sup>(5)</sup> nient l'existence d'un maximum sur la courbe de fusion.

M. Gwyer <sup>(6)</sup> a obtenu la courbe de fusion reproduite

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 569.

<sup>(2)</sup> GAUTIER, *Bull. Soc. Encour.*, 5<sup>e</sup> série, t. I, 1896, p. 1311; *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 109.

<sup>(3)</sup> CAMPBELL et MATHEWS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXIV, 1902, p. 253.

<sup>(4)</sup> GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> sem. 1902, p. 240; *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 935.

<sup>(5)</sup> ANDERSON et LEAN, *Proc. R. Soc.*, t. LXXII, 1903, p. 277.

<sup>(6)</sup> GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 311.

sur la figure 26. Le point de solidification commençante s'abaisse continuellement depuis l'aluminium jusqu'à l'étain. La solidification se termine pour tous les alliages à la température de fusion eutectique qui se confond presque avec le point de fusion de l'étain.

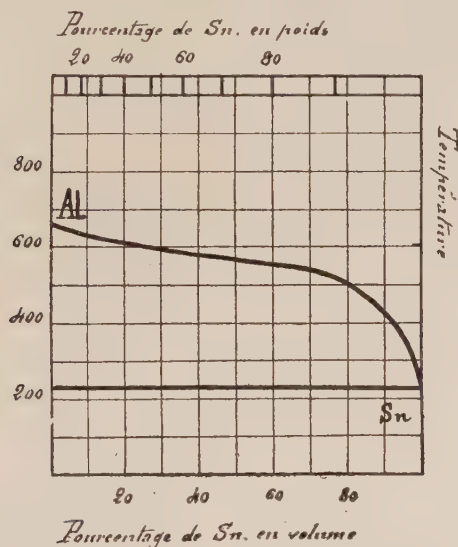


Fig. 26. — Fusibilité de Al Sn suivant M. Gwyer (1906).

M. Pécheux <sup>(1)</sup> donne quelques nombres sur la force thermo-électrique des alliages aluminium-étain de 17<sup>o</sup>5 à 180<sup>o</sup> par rapport au cuivre. Voici les nombres indiqués par M. Pécheux pour la force thermo-électrique de 17<sup>o</sup>5 à 100<sup>o</sup>.

| Pour 100<br>de Sn<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. | Pour 100<br>de Sn<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Al . . . . .                   | —162,75                            | 95,7 . . . .                   | —196,82                            |
| 59,6 . . . .                   | —208,18                            | Sn . . . . .                   | —227,10                            |
| 90,0 . . . .                   | —223,31                            | Pb . . . . .                   | —211,96                            |

(1) PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, p. 1202.

L'ordre de grandeur de ces nombres est le même que dans mes expériences.

Nous voyons que la méthode de fusibilité en désaccord avec elle-même et avec la méthode chimique n'a pas pu trancher définitivement la question des composés définis dans les alliages aluminium-étain.

J'ai employé dans mes expériences de l'étain de Malakka renfermant moins de 0,2 pour 100 d'impuretés. Pour calculer le pourcentage en volume j'ai pris pour la densité de l'étain 7,28.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-étain sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes reproduits sur les figures 27, 28, 29 et 30.

Ces nombres nous conduisent à la conclusion que les alliages aluminium-étain ne contiennent pas de composés définis et sont constitués par une faible solution solide de l'étain dans de l'aluminium et par le mélange de cette solution avec l'étain.

La courbe de conductivité (*fig.* 27) et celle du coefficient de température (*fig.* 28) ont la forme C de notre classification (*voir* p. 14).

La courbe de conductivité pour l'alliage trempé a une courbure sensible dans sa partie représentant le mélange mécanique des constituants. Cette courbure s'accroît davantage avec chaque recuit. Ainsi les nombres que j'indique pour l'alliage recuit et qui correspondent au troisième recuit ne paraissent pas définitifs. Le coefficient de température est diminué par le recuit en même temps que la conductivité.

Deux hypothèses se présentent pour l'explication de ce phénomène. La première serait d'admettre l'influence de la modification allotropique de l'étain qui a lieu suivant M. Tamann <sup>(1)</sup> et ses collaborateurs vers 200° et que

---

<sup>(1)</sup> WERIGIN, LEWKOWJEFF et TAMANN, *Ann. d. Phys.*, t. X, 1903, p. 650.

## Propriétés électriques des alliages aluminium-étain.

| Composition<br>pour 100<br>de In<br>For-<br>mules. en volume. | Conductivité<br>$\times 10^2$ . |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------------------|------|
|                                                               |                                 |         |                                   |         |                               |         |                            |         |                                |      |
|                                                               | Recuit.                         | Trempe. | Recuit.                           | Trempe. | Recuit.                       | Trempe. | Recuit.                    | Trempe. | Max.                           | Min. |
| Al .....                                                      | 40,1                            | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | -0,07                         | -0,04   | -0,0002                    | -0,0006 | 1,20                           | 1,10 |
| » .....                                                       | 27,3                            | 27,4    | 0,00287                           | 0,00279 | -0,40                         | -0,34   | +0,0025                    | +0,0046 | 1,76                           | 1,15 |
| » .....                                                       | 24,7                            | 26,0    | 0,00269                           | 0,00256 | -0,44                         | -0,47   | -0,0023                    | -0,0048 | 1,75                           | 1,15 |
| » .....                                                       | 18,4                            | 21,6    | 0,00255                           | 0,00275 | -0,51                         | -0,54   | +0,0038                    | +0,0054 | 1,76                           | 1,14 |
| (Al+Sn).                                                      | 14,3                            | 20,2    | 0,00246                           | 0,00299 | -0,54                         | -0,60   | +0,0053                    | +0,0066 | 1,77                           | 1,06 |
| »                                                             | 11,3                            | 17,3    | 0,00278                           | 0,00276 | -0,54                         | -0,51   | +0,0053                    | +0,0064 | 1,78                           | 0,99 |
| »                                                             | 12,1                            | 15,0    | 0,00275                           | 0,00318 | -0,54                         | -0,50   | +0,0055                    | +0,0064 | 1,77                           | 0,94 |
| »                                                             | 11,3                            | 15,2    | 0,00284                           | 0,00303 | -0,51                         | -0,45   | +0,0048                    | +0,0055 | 1,76                           | 0,93 |
| »                                                             | 10,6                            | 13,4    | 0,00290                           | 0,00293 | -0,52                         | -0,43   | +0,0054                    | +0,0061 | 1,73                           | 0,94 |
| (AlSn) ..                                                     | 10,4                            | 13,1    | 0,00278                           | 0,00280 | -0,36                         | -0,45   | +0,0045                    | +0,0055 | 1,72                           | 0,93 |
| » ..                                                          | 9,81                            | 12,1    | 0,00308                           | 0,00324 | -0,47                         | -0,38   | +0,0048                    | +0,0061 | 1,73                           | 0,90 |
| » ..                                                          | 9,42                            | 10,9    | 0,00297                           | 0,00313 | -0,30                         | -0,28   | +0,0053                    | +0,0058 | 1,59                           | 0,90 |
| » ..                                                          | 9,30                            | 9,80    | 0,00293                           | 0,00308 | -0,17                         | -0,18   | +0,0048                    | +0,0053 | 1,47                           | 0,90 |
| » ..                                                          | 8,25                            | 8,96    | 0,00315                           | 0,00350 | -0,14                         | -0,14   | +0,0042                    | +0,0042 | 1,05                           | 0,89 |
| Sn .....                                                      | 8,75                            | 8,85    | 0,00317                           | 0,00340 | -0,14                         | -0,14   | +0,0042                    | +0,0042 | 0,93                           | 0,88 |

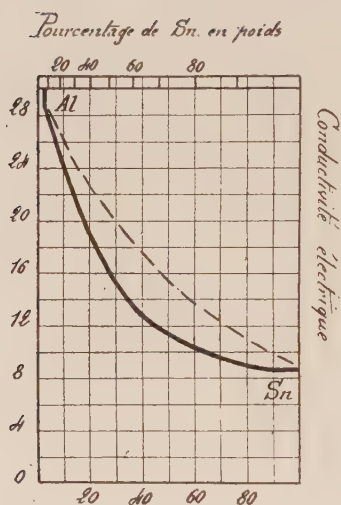


Fig. 27. — Al Sn. Conductivité électrique.

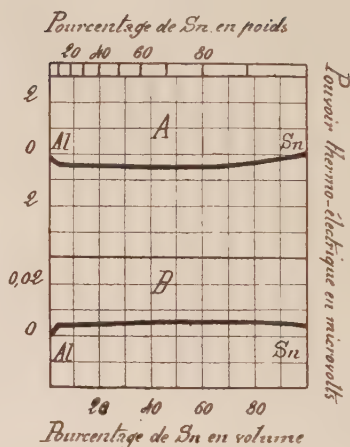


Fig. 29. — Al Sn. Pouvoir thermo-électrique.

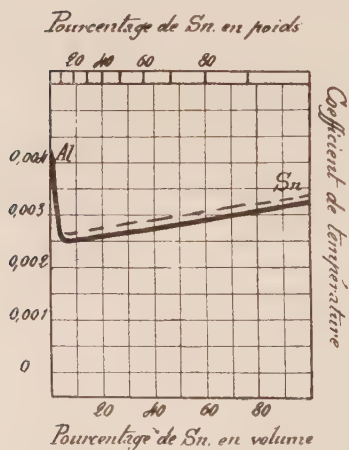


Fig. 28. — Al Sn. Coefficient de température.

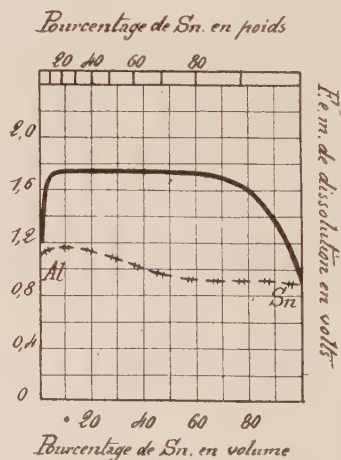


Fig. 30. — Al Sn. P. e. m. de dissolution.

M. Guertler <sup>(1)</sup> invoque pour expliquer d'autres anomalies des alliages d'étain. La deuxième hypothèse expliquerait la diminution de conductivité par la séparation des cristaux des deux constituants. C'est cette deuxième hypothèse qui me paraît plus satisfaisante. Si la variation de la conductivité était provoquée par le changement de la variété stable au-dessus de 200° ou une variété stable à température ordinaire, elle n'aurait pas été modifiée par les recuits ultérieurs. Il est aussi probable qu'une modification allotropique aurait influencé davantage le pouvoir thermo-électrique qui n'est presque pas changé par le recuit des alliages étain-aluminium.

Je crois donc que la variation de la résistance spécifique et du coefficient de température des alliages étain-aluminium est analogue au phénomène que j'ai étudié en collaboration avec M. Guntz <sup>(2)</sup> pour le tellure, dont la résistance spécifique peut être décuplée par des recuits successifs produisant la séparation de ses cristaux. La diminution du coefficient de température est produite dans ces conditions par l'augmentation de la résistance spécifique à laquelle on rapporte la variation de la résistance avec la température.

La courbe du pouvoir thermo-électrique à 0° correspond à la forme D, la courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique à la forme D' de notre classification (voir p. 30). On peut voir sur le graphique (fig. 29) que les éléments représentant le mélange mécanique des constituants ne se confondent pas avec une droite.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (fig. 30) présente le phénomène remarqué pour les alliages aluminium-zinc, mais à un degré beaucoup plus fort. La

---

(1) GUERTLER, *Z. f. Elektrochem.*, t. XV, 1909, p. 125.

(2) GUNTZ et BRONIEWSKI, *J. Chim. phys.*, t. VII, 1909, p. 464; *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908.

force électromotrice maxima des alliages atteint 1,78 volts, alors que celle de l'aluminium est 1,20, celle de l'étain 0,93 volts. Cette courbe, si elle n'était pas contrôlée par d'autres propriétés électriques, aurait pu nous donner une fausse idée sur l'existence d'un composé défini dont la force électromotrice de dissolution est supérieure à celle des métaux composants. Lorsque les échantillons sont amalgamés par immersion dans du bichlorure de mercure, la courbe prend une allure régulière en se maintenant à 1,90 volts pour l'aluminium et pour tous les alliages.

La figure 37 représente une filiation aluminium-étain traitée par l'acide azotique dilué, qui attaque surtout l'étain. A gauche, nous y voyons des arborescences blanches formées par les cristaux d'aluminium; leur nombre et leur grandeur diminuent progressivement sans aucune discontinuité jusqu'à l'étain pur.

Les figures 38 et 39 reproduisent la structure des alliages répondant à la composition  $\text{Al}^1\text{Sn}$  et  $\text{Al Sn}$ . Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas correspondre à des composés définis.

L'étude des propriétés électriques et la micrographie indiquent pour la structure des alliages aluminium-étain une faible solution solide de l'étain dans l'aluminium et un mélange de cette solution avec l'étain. L'existence des composés définis  $\text{Al}^1\text{Sn}$  et  $\text{Al Sn}$  n'a pas été confirmée.

### Aluminium-bismuth.

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

L'aluminium et le bismuth ne sont pas solubles à l'état liquide en toutes proportions et forment en dehors de la limite de solubilité deux couches superposées. Des nombres très différents ont été indiqués sur la limite de solubilité.

MM. Heycock et Neville <sup>(1)</sup> trouvent que le point de fusion du bismuth s'abaisse par l'addition de l'aluminium.

M. Guillet <sup>(2)</sup> indique qu'il lui a été impossible de mélanger le bismuth à l'aluminium, les culots obtenus se séparant d'une façon extrêmement nette en deux parties : l'une contenant tout l'aluminium et l'autre tout le bismuth.

Au contraire, M. Pécheux <sup>(3)</sup> affirme que pour les alliages contenant plus de 30 pour 100 de bismuth, il se forme trois couches : celle du bas, riche en bismuth, une couche supérieure à 10 pour 100 du bismuth et une couche intermédiaire. M. Pécheux affirme avoir obtenu ainsi « des

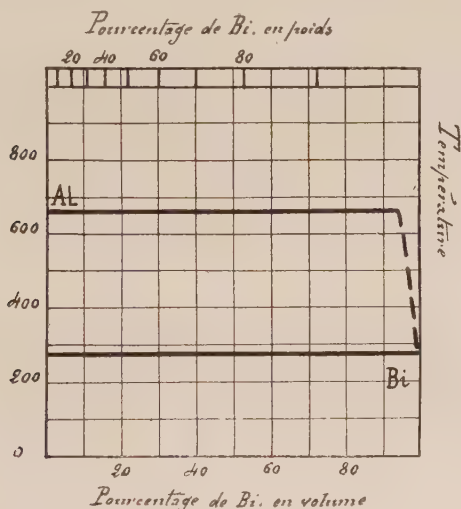


Fig. 31. — Fusibilité de Al Bi suivant M. Gwyer (1906).

alliages bien homogènes » renfermant de 6 à 25 pour 100 de bismuth.

M. Gwyer <sup>(4)</sup> trouve par l'analyse thermique que la

<sup>(1)</sup> HEYCOCK et NEVILLE, *J. Chem. Soc.*, t. LXI, 1892, p. 888.

<sup>(2)</sup> GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> semestre 1902, p. 259.

<sup>(3)</sup> PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1501.

<sup>(4)</sup> GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLIX, 1906, p. 316.

solubilité du bismuth dans l'aluminium est d'environ 4 pour 100, la solubilité de l'aluminium dans le bismuth d'environ 2 pour 100 à 650° et imperceptible au point de solidification du bismuth.

Les alliages intermédiaires à ces compositions se divisent en deux couches. La figure 31 reproduit la courbe de fusibilité obtenue par M. Gwyer.

Quelques nombres sur la force thermo-électrique des alliages aluminium-étain, par rapport au cuivre de 17°,5 à 180°, ont été donnés par M. Pécheux <sup>(1)</sup>. Les valeurs obtenues entre 17°,5 et 100° ont été les suivantes :

| Pour 100<br>de Bi<br>en poids. | Force<br>th.-élect.<br>en microvolts. | Pour 100<br>de Bi<br>en poids. | Force<br>th.-élect.<br>en microvolts. |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Al.....                        | —162,75                               | 25.....                        | — 98,41                               |
| 6.....                         | —155,19                               | Bi.....                        | — 59,16                               |
| 12.....                        | —159,18                               | Pb.....                        | —211,96                               |

Ces nombres indiquent un pouvoir thermo-électrique qui s'éloigne davantage de la ligne du plomb que dans mes expériences.

Le bismuth de commerce dit chimiquement pur contenait quelques millièmes de plomb et d'étain. Vu la grande sensibilité des propriétés électriques du bismuth pour les moindres traces de ces impuretés, je l'ai purifié électrolytiquement. L'électrolyse se faisait à froid dans une solution acide d'azotate de bismuth; comme anode, servait le bismuth de commerce; comme cathode, une plaque de graphite. Les propriétés électriques du bismuth ainsi obtenues, et particulièrement le coefficient de température de sa résistance, nous ont montré qu'il pouvait être considéré comme pur. La densité du bismuth admise pour le calcul du pourcentage en volume est 9,78.

Avant la coulée, l'alliage fondu était fortement remué.

---

(1) PÉCHEUX, *Comptes rendus*, 1904, p. 1202.

Les lingots renfermaient les proportions voulues des deux métaux, mais avaient une structure visiblement hétérogène, étant formés d'un mélange ou d'une émulsion.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-bismuth sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes reproduits sur les figures 32, 33, 34 et 35.

Les courbes de conductivité (*fig.* 32) et du coefficient de température (*fig.* 33) montrent qu'une addition de l'aluminium au bismuth diminue la grandeur de ces deux propriétés électriques, surtout pour l'alliage trempé. Ceci nous indique l'existence d'une solution solide de l'aluminium dans le bismuth et la décomposition partielle de cette solution par le recuit. La solubilité du bismuth dans l'aluminium paraît assez douteuse à l'état solide. et il faudrait attribuer aux courbes considérées plutôt la forme C' que la forme D de notre classification (*voir* p. 14).

Les courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation (*fig.* 34) prennent la forme D'' de notre classification (*voir* p. 30). L'existence de la solution solide de l'aluminium dans le bismuth y est visible pour l'alliage trempé, mais ne se manifeste presque pas pour l'alliage recuit.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (*fig.* 35) présente la même anomalie dans sa forme que pour les alliages de l'aluminium avec le zinc et l'étain. La forme de la courbe prend une allure normale si l'on dépolarise par amalgamation l'aluminium et ses alliages.

La figure 40 reproduit une filiation aluminium-bismuth attaquée par de l'acide azotique dilué. Les deux métaux sont nettement séparés par une surface convexe pour l'aluminium et concave pour le bismuth. Dans le bismuth, on voit des globules d'aluminium provenant d'une diminution de sa solubilité à l'état liquide et des petits cristaux d'aluminium séparés pendant la solidification. Des

| Composition<br>pour 100<br>de | Conductivité<br>$\times 10^2$ . | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |          |      |      |
|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------------------|----------|------|------|
|                               |                                 | Recuit.                           | Trempé. | Recuit.                       | Trempé. | B.                         |         |                                |          |      |      |
|                               |                                 |                                   |         |                               |         | Recuit.                    | Trempé. |                                |          |      |      |
| Formules. en volume.          |                                 |                                   |         |                               |         |                            |         |                                |          |      |      |
| Al.....                       | 0                               | 40,1                              | 38,5    | 0,00425                       | 0,00410 | — 0,07                     | — 0,04  | — 0,0002                       | — 0,0006 | 1,20 | 1,10 |
| » .....                       | 1,89                            | 34,3                              | 32,0    | 0,00420                       | 0,00408 | — 0,36                     | — 0,25  | — 0,0001                       | — 0,0005 | 1,54 | 1,19 |
| » .....                       | 4,83                            | 30,4                              | 28,5    | 0,00418                       | 0,00382 | — 0,85                     | — 0,46  | — 0,0012                       | — 0,0001 | 1,55 | 1,20 |
| » .....                       | 10                              | 27,8                              | 26,1    | 0,00391                       | 0,00343 | — 0,92                     | — 0,54  | — 0,0020                       | — 0,0002 | 1,58 | 1,21 |
| » .....                       | 30                              | 12,8                              | 11,7    | 0,00338                       | 0,00238 | — 9,27                     | — 9,06  | — 0,0205                       | — 0,0209 | 1,53 | 1,20 |
| » .....                       | 50                              | 5,21                              | 5,14    | 0,00324                       | 0,00158 | — 21,9                     | — 22,5  | — 0,0214                       | — 0,0214 | 1,51 | 1,12 |
| » .....                       | 70                              | 2,19                              | 2,18    | 0,00285                       | 0,00150 | — 32,6                     | — 36,8  | — 0,0360                       | — 0,0336 | 1,38 | 0,80 |
| » .....                       | 90                              | 1,37                              | 1,09    | 0,00322                       | 0,00117 | — 45,7                     | — 55,1  | — 0,0012                       | — 0,0302 | 0,68 | 0,61 |
| » .....                       | 94,6                            | 0,94                              | 0,83    | 0,00339                       | 0,00121 | — 52,7                     | — 58,6  | + 0,0124                       | — 0,0348 | 0,60 | 0,59 |
| » .....                       | 97,9                            | 0,85                              | 0,70    | 0,00398                       | 0,00225 | — 57,8                     | — 65,6  | + 0,0146                       | — 0,0201 | 0,60 | 0,59 |
| Bi électro-<br>lytique..      | 100                             | 0,93                              | 0,85    | 0,00478                       | 0,00431 | — 58,7                     | — 55,7  | + 0,0326                       | — 0,0034 | 0,60 | 0,59 |
| Bi de com-<br>merce...        | 100                             | »                                 | 0,61    | »                             | 0,00082 | »                          | — 47,4  | »                              | — 0,1040 | 0,58 | 0,56 |

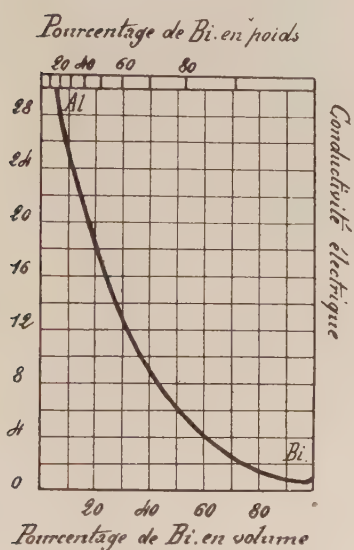


Fig. 32. — Al Bi. Conductivité électrique.

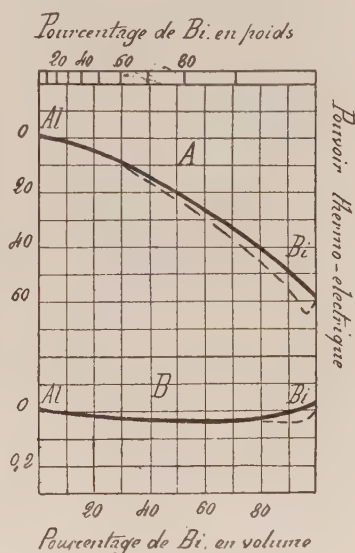


Fig. 34. — Al Bi. Pouvoir thermo-électrique.

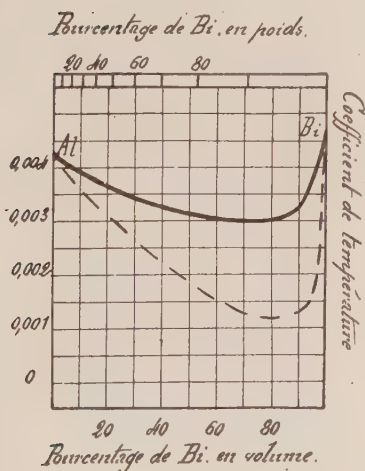


Fig. 33. — Al Bi. Coefficient de température.

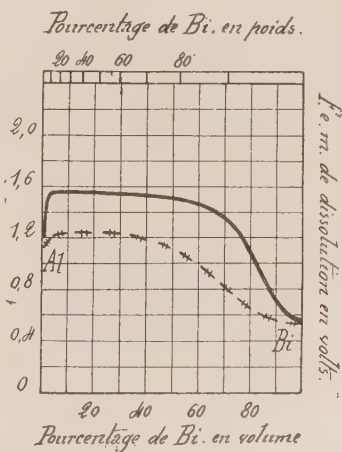


Fig. 35. — Al Bi. F. e. m. de dissolution.

petits globules dans l'aluminium nous montrent que le bismuth y est partiellement soluble à l'état liquide, mais bien moins que l'aluminium l'est dans le bismuth.

L'étude des propriétés électriques et la micrographie nous conduisent à admettre que dans les alliages aluminium-bismuth il n'existe, à la température ordinaire, qu'une faible solution solide de l'aluminium dans le bismuth.

---

Al

Zn

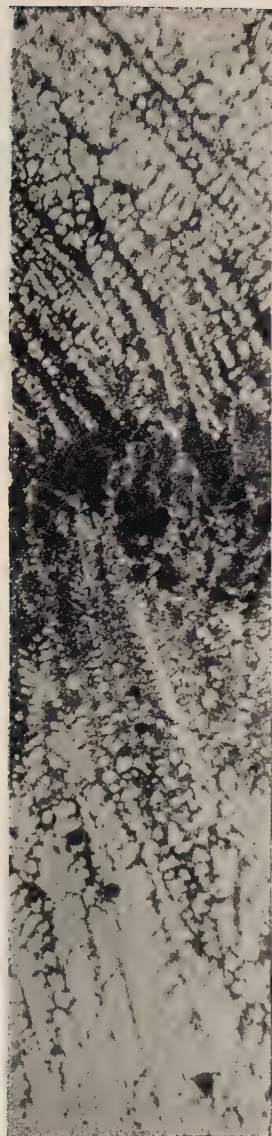


Fig. 36. — Filiation aluminum-zinc. Gr. 60.

Al

Sn



Fig. 37. — Filiation aluminum-tin. Gr. 60.



#### IV. — ALLIAGES FORMANT DES COMPOSÉS DÉFINIS.

Entre les alliages formant des composés définis, ceux de l'aluminium avec le magnésium, l'argent et le cuivre ont été étudiés dans toute leur étendue. Un type de composé défini répondant à la formule  $Al^2M^3$ , où M indique un métal, se retrouve par des méthodes électriques dans tous ces alliages. Étant entourés de solutions solides, ces composés n'ont pas été caractérisés par d'autres méthodes.

Nous ajouterons au même groupe un alliage ternaire formé par deux composés définis  $AlCu^3$  et  $Al^2Ag^3$ .

##### Aluminium-magnésium <sup>(1)</sup>.

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

L'étude de la constitution des alliages aluminium-magnésium a donné lieu à un désaccord assez sensible.

Les essais sur la dissolution de ces alliages ont permis à Wöhler <sup>(2)</sup> d'affirmer l'existence d'un composé défini dont il n'a pas pu préciser la composition.

M. Boudouard <sup>(3)</sup> trouva, sur la courbe de solidification commençante, deux maxima correspondant aux composés  $AlMg$  et  $AlMg^2$ . L'étude chimique lui montra ces mêmes composés et un composé nouveau  $Al^4Mg$ .

M. Grube <sup>(4)</sup> ne trouva sur la courbe de fusibilité

<sup>(1)</sup> BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 85.

<sup>(2)</sup> WÖHLER, *Lieb. Ann.*, t. CXXXVIII, 1866, p. 253.

<sup>(3)</sup> BOUDOUARD, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1325; t. CXXXIII, 1901, p. 1003.

<sup>(4)</sup> GRUBE, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLV, 1905, p. 225.

qu'un seul maximum pouvant correspondre au composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  ou  $\text{Al}^3\text{Mg}^4$  qui ne sont distants l'un de l'autre que de 3 pour 100. Il admet que c'est le composé  $\text{Al}^3\text{Mg}^4$  qui se forme. La courbe de fusibilité obtenue par M. Grube est reproduite sur la figure 41.

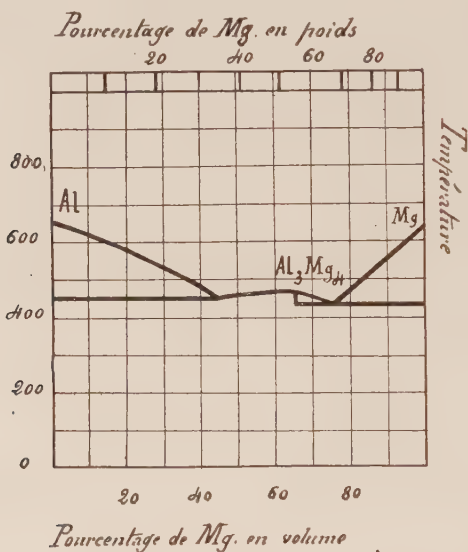


Fig. 41. — Fusibilité de Al Mg suivant M. Grube (1905).

M. Pécheux <sup>(1)</sup> étudie la force thermo-électrique de quelques alliages aluminium-magnésium, par rapport au cuivre, entre 17°<sub>5</sub> et 380°. Il obtint les nombres suivants pour la force thermo-électrique entre 17°<sub>5</sub> et 100°.

| Pour 100<br>de Mg<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. | Pour 100<br>de Mg<br>en poids. | Force<br>th.-él.<br>en microvolts. |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Al.....                        | 162,75                             | 32.....                        | 83,27                              |
| 15.....                        | 121,12                             | 34.....                        | 128,69                             |
| 23.....                        | 105,98                             | Mg.....                        | 136,26                             |
| 27.....                        | 181,68                             | Pb.....                        | 211,96                             |

(<sup>1</sup>) PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1202.

Ces nombres ne concordent pas avec ceux que j'ai obtenus. Je crois que cette différence provient de l'insuffisance des précautions prises par M. Pécheux pour obtenir des alliages purs, ne contenant, par exemple, pas de fer dont il se servait pour maintenir le magnésium sous l'aluminium fondu, malgré la solubilité du fer dans ces conditions.

Le magnésium employé était pur à 99,2 pour 100 et renfermait 0,3 pour 100 de fer et 0,5 pour 100 de silicium. Dans le calcul des pourcentages en volume, sa densité a été admise égale à 1,75.

Les alliages étaient fondus dans des creusets en charbon graphité, car les creusets en terre réfractaire, même brasqués avec de l'alumine, étaient attaqués. A cause de la grande fragilité des portions moyennes des alliages aluminium-magnésium (de 40 à 70 pour 100 de Mg en poids), la lingotière a été chauffée avant la coulée vers 150°-200° pour diminuer la contraction relative de l'alliage pendant le refroidissement. J'ai pu obtenir ainsi des échantillons, même pour des alliages très fragiles, mais leur trempe était inférieure à celle des échantillons coulés dans une lingotière froide.

L'étude des propriétés électriques nous a donné les nombres indiqués dans le Tableau suivant et employés pour la construction des courbes reproduites sur les figures 42, 43, 44 et 45.

Ces nombres nous montrent l'existence probable de deux composés définis  $\text{Al Mg}$  et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ .

La courbe de conductivité (*fig. 42*) et celle du coefficient de température (*fig. 43*) prennent la forme D de notre classification (*voir p. 14*) entre l'Al et Al Mg et entre  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et le Mg, la forme B ou D entre Al Mg et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ . Le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  est plus fortement marqué que le composé Al Mg, surtout par son coefficient de température qui se rapproche de celui des métaux

| Composition<br>pour 100<br>de Mg<br>For-<br>mules.<br>envolume. | Conductivité.<br>$\times 10^2$ . |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + B t$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|-----------------------------|---------|--------------------------------|------|
|                                                                 |                                  |         |                                   |         |                               |         |                             |         |                                |      |
|                                                                 | Recuit.                          | Trempé. | Recuit.                           | Trempé. | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                     | Trempé. | Max.                           | Min. |
| Al.....                                                         | 40,1                             | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | -0,07                         | -0,04   | -0,0002                     | -0,0006 | 1,20                           | 1,10 |
| ».....                                                          | 16,6                             | 15,5    | 0,00210                           | 0,00192 | +0,84                         | +1,04   | -0,0039                     | -0,0059 | 1,23                           | 1,14 |
| ».....                                                          | 14,3                             | 11,1    | 0,00180                           | 0,00180 | +1,12                         | +1,11   | -0,0058                     | -0,0058 | 1,25                           | 1,16 |
| ».....                                                          | 9,61                             | 9,60    | 0,00117                           | 0,00134 | +0,85                         | +0,91   | -0,0055                     | -0,0058 | 1,29                           | 1,19 |
| (Al <sup>1</sup> Mg).                                           | 8,19                             | 8,09    | 0,00094                           | 0,00109 | +0,72                         | +0,75   | -0,0070                     | -0,0056 | 1,35                           | 1,23 |
| »                                                               | 6,80                             | 6,68    | 0,00065                           | 0,00091 | -0,21                         | +0,25   | -0,0042                     | -0,0037 | 1,35                           | 1,22 |
| »                                                               | 3,76                             | 3,52    | 0,00069                           | 0,00049 | -0,40                         | -0,82   | -0,0040                     | -0,0028 | 1,36                           | 1,25 |
| »                                                               | 3,60                             | 3,21    | 0,00045                           | 0,00050 | -0,42                         | -0,76   | -0,0055                     | -0,0043 | 1,35                           | 1,25 |
| »                                                               | 2,46                             | 2,69    | 0,00033                           | 0,00034 | -0,56                         | -1,36   | -0,0060                     | -0,0037 | 1,37                           | 1,27 |
| »                                                               | 2,03                             | 2,20    | 0,00034                           | 0,00025 | -0,95                         | -2,49   | -0,0082                     | -0,0056 | 1,37                           | 1,32 |
| AlMg...                                                         | 2,63                             | 2,68    | 0,00047                           | 0,00028 | -4,19                         | -4,56   | -0,0108                     | -0,0088 | 1,42                           | 1,34 |
| » ..                                                            | 2,22                             | 2,30    | 0,00029                           | 0,00026 | +1,68                         | +1,57   | -0,0153                     | -0,0150 | 1,44                           | 1,37 |
| » ..                                                            | 2,60                             | 2,75    | 0,00041                           | 0,00034 | +3,51                         | +3,48   | -0,0118                     | -0,0099 | 1,43                           | 1,37 |
| (Al <sup>3</sup> Mg <sup>4</sup> ).                             | 3,07                             | 3,18    | 0,00144                           | 0,00080 | +3,53                         | +3,43   | -0,0086                     | +0,0060 | 1,44                           | 1,37 |
| Al <sup>2</sup> Mg <sup>3</sup> ..                              | 4,53                             | 4,33    | 0,00410                           | 0,00375 | +1,22                         | +1,01   | +0,0030                     | +0,0036 | 1,45                           | 1,38 |
| » ..                                                            | 3,25                             | 3,35    | 0,00090                           | 0,00103 | -0,05                         | -0,13   | +0,0010                     | +0,0023 | 1,90                           | 1,45 |
| (AlMg <sup>2</sup> ).                                           | 4,08                             | 3,65    | 0,00102                           | 0,00075 | -0,33                         | -0,99   | +0,0009                     | -0,0002 | 2,05                           | 1,45 |
| »                                                               | 5,02                             | 4,38    | 0,00103                           | 0,00084 | -0,78                         | -1,52   | -0,0005                     | -0,0016 | 2,30                           | 1,52 |
| »                                                               | 6,07                             | 5,78    | 0,00132                           | 0,00110 | -1,64                         | -1,86   | -0,0018                     | -0,0022 | 2,33                           | 1,70 |
| »                                                               | 7,03                             | 7,14    | 0,00145                           | 0,00128 | -1,64                         | -1,46   | -0,0018                     | -0,0055 | 2,35                           | 2,15 |
| Mg.....                                                         | 24,6                             | 23,5    | 0,00430                           | 0,00415 | +0,18                         | +0,24   | -0,0102                     | -0,0083 | 2,35                           | 2,25 |

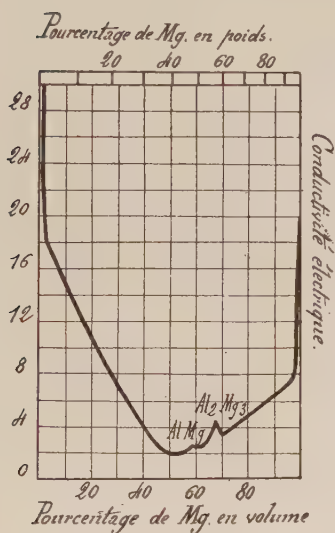


Fig. 42. — Al Mg. Conductivité électrique.

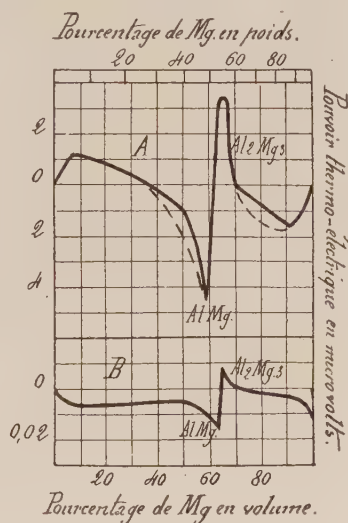


Fig. 44. — Al Mg. Pouvoir thermo-électrique.

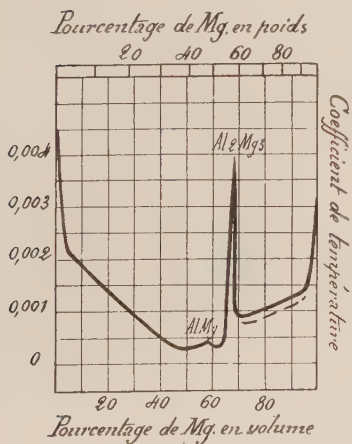


Fig. 43. — Al Mg. Coefficient de température.

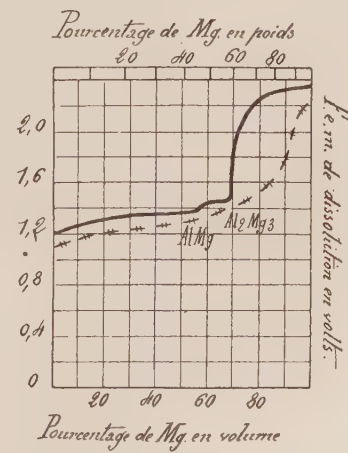


Fig. 45. — Al Mg. F. e. m. de dissolution.

purs. Une restriction des limites des solutions solides se produit par le recuit des alliages entre le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et le Mg.

La courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 44-A*) prend la forme E' de notre classification (*voir p. 30*) entre l'Al et Al Mg, la forme B' ou E' entre Al Mg et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et la forme E entre  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et le Mg. Le composé Al Mg est fortement accentué par un maximum de la courbe, tandis que le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  englobé entre l'élément 1 et l'élément 2, n'est marqué par aucune discontinuité.

La courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 44-B*) prend la forme F entre l'Al et Al Mg, la forme C ou F entre Al Mg et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et la forme F entre  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et Mg. Les deux composés définis sont englobés entre l'élément 1 et 2 et ne se manifestent par aucune discontinuité.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (*fig. 45*) indique faiblement le composé Al Mg, et d'une façon plus accentuée, le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ . Ceci pouvait être, du reste, prévu, *a priori*, à cause des solutions solides qui entourent Al Mg. Il est intéressant de constater qu'en se servant uniquement de la courbe « minima » de la force électromotrice, nous n'aurions pu arriver à aucune conclusion concernant les composés définis.

Pour m'assurer que le deuxième composé défini répondait bien à la composition  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ , comme me l'avaient indiqué mes premières mesures, et non  $\text{Al}^3\text{Mg}^4$ , j'ai préparé une série d'alliages de contrôle dans des creusets en graphite chauffés dans le vide, ce qui évitait complètement la formation de siliciures et d'oxydes. Les résultats obtenus sur ces échantillons, surtout ceux du coefficient de température et de la force électromotrice de dissolution, se montrèrent nettement en faveur du composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ .

Il est difficile de conclure si les composés définis  $\text{AlMg}$  et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  forment une solution solide continue ou deux solutions solides limites très rapprochées.

La figure 60 représente une filiation entre l'aluminium et le magnésium obtenue dans un tube en graphite. L'attaque a été faite par la potasse agissant sur les parties riches en aluminium et par l'acide chlorhydrique très dilué qui s'attaque surtout aux parties riches en magnésium. Nous voyons du côté gauche de la filiation les cristaux arborescents d'aluminium pénétrer jusqu'au composé  $\text{AlMg}$  peu attaqué par les réactifs. Le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  le suit, séparé par une bande foncée de solutions solides plus attaquables que les composés purs. Entre  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et le  $\text{Mg}$ , nous voyons un eutectique dans lequel pénètrent les cristaux respectifs des deux constituants.

Les figures 63 et 64 reproduisent la structure des composés  $\text{AlMg}$  et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  attaqués par l'acide azotique très dilué. Les figures 62 et 65 montrent la structure des alliages correspondant à la composition  $\text{Al}^1\text{Mg}$  et  $\text{AlMg}^2$ . Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas correspondre à des composés définis. L'attaque a été faite par de l'acide azotique dilué qui laisse paraître en blanc les cristaux d'aluminium et ceux du composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ . L'alliage répondant à la composition  $\text{Al}^3\text{Mg}^1$  a une structure homogène, étant formé par une solution solide du composé  $\text{AlMg}$  dans le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ .

En résumé, nous voyons que l'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-magnésium nous a permis de confirmer l'existence du composé  $\text{AlMg}$  et d'établir celle du composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ . Le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  se trouve près du maximum de la courbe de fusion, le composé  $\text{AlMg}$  est englobé entre deux solutions solides et ne pourrait être trouvé que difficilement par la méthode de fusibilité.

Les alliages entre l'Al et le composé  $\text{AlMg}$  se composent

de deux solutions solides limitées et d'un mélange de ces solutions. Les composés  $\text{Al Mg}$  et  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  forment une solution solide continue ou presque continue. Entre le composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$  et le  $\text{Mg}$ , les alliages sont formés par deux solutions solides limites et par le mélange de ces solutions.

### Aluminium-argent <sup>(1)</sup>.

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

Les alliages aluminium-argent sont durs, peu altérables et ne présentent pas la zone fragile propre à la plupart des alliages contenant des composés définis.

M. Gautier <sup>(2)</sup>, en étudiant la courbe de solidification commençante, y trouve un maximum correspondant à la composition  $\text{Al Ag}^2$ .

M. Guillet <sup>(3)</sup> isola des lingots obtenus par l'aluminothermie un alliage de la composition  $\text{Al}^3\text{Ag}^1$ .

M. Petrenko <sup>(4)</sup> a obtenu pour les alliages aluminium-argent la courbe de fusibilité reproduite sur la figure 46, qui correspond aux composés définis  $\text{Al Ag}^2$  et  $\text{Al Ag}^3$ . Le composé  $\text{Al Ag}^2$  et les solutions solides de ce composé subissent, suivant M. Petrenko, une transformation moléculaire manifestée par un phénomène thermique.

M. Puchine <sup>(5)</sup> trouve que la force électromotrice de dissolution des alliages aluminium-argent varie brusquement après la composition  $\text{Al Ag}$ , qu'il considère ainsi comme un composé défini.

<sup>(1)</sup> BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 1754.

<sup>(2)</sup> GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 109; *Bull. Soc. Encour.*, 5<sup>e</sup> série, t. I, 1896, p. 1312.

<sup>(3)</sup> GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> semestre, 1902, p. 264.

<sup>(4)</sup> PETRENKO, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLVI, 1905, p. 49.

<sup>(5)</sup> PUCHINE, *J. Soc. phys. et chim. russe*, t. XXXIX, 1907, p. 13, 353, 528 et 869.

Enfin MM. Dewar et Fleming <sup>(1)</sup> indiquent la variation de la résistance électrique entre 100° et —183° d'un alliage à 6 pour 100 d'argent.

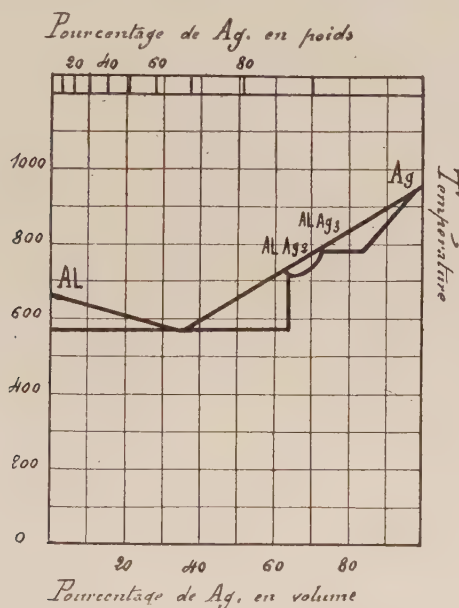


Fig. 46. — Fusibilité de Ag Al suivant M. Petrenko (1905).

L'argent de commerce dit « vierge » contenait environ 1 pour 100 de cuivre et quelques millièmes de plomb. Pour la purification, cet argent était transformé en chlorure, lavé à l'eau chaude, réduit par la fusion avec du carbonate de sodium et raffiné par l'électrolyse. Le raffinage se faisait dans une solution acide d'azotate d'argent; comme anode, servait l'argent réduit par du carbonate de sodium; comme cathode, une plaque de graphite. Le métal se déposait dans ces conditions sous la forme de longs cristaux très fins, peu maniables, mais

(1) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, 1893, p. 271.

qui m'ont fourni de l'argent plus pur qu'un dépôt compact obtenu dans un bain de cyanure.

Cet argent, fondu dans le vide, a donné pour le coefficient de température de la résistance électrique entre  $0^{\circ}$  et  $100^{\circ}$

$$\alpha = 0,00415.$$

MM. Kamerlingh Onnes et Clay <sup>(1)</sup> avaient trouvé pour ce coefficient  $\alpha = 0,00411$ . La valeur que je trouve se rapproche sensiblement de celle ( $\alpha = 0,00417$ ) que fixe la formule établie en admettant la proportionnalité entre la variation de la résistance électrique avec la température et la variation simultanée de l'espace libre entre les molécules <sup>(2)</sup>

$$r_t = (2F + T)T \times \text{const.},$$

où  $F$  est la température absolue de fusion,  $T$  la température absolue du métal et  $r_t$  sa résistance électrique.

Pour calculer le pourcentage en volume la densité de l'argent a été prise égale à 10,50.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes représentés sur les figures 47, 48, 49 et 50. Ils nous montrent l'existence probable de deux composés définis  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  et  $\text{AlAg}^3$ .

La courbe de conductivité (fig. 47) et celle du coefficient de température (fig. 48) prennent la forme D de notre classification (voir p. 14), entre l'Al et le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  ainsi qu'entre le composé  $\text{AlAg}^3$  et l'Ag. Ces courbes prennent la forme B entre les deux composés définis, qui forment entre eux une solution solide continue.

<sup>(1)</sup> KAMERLING ONNES et CLAY, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 99, 1907.

<sup>(2)</sup> BRONIEWSKI, *J. Chim. phys.*, t. IV, 1906, p. 285; t. V, 1907, p. 57 et 609.

## Propriétés électriques des alliages aluminium-argent.

| Composition<br>pour 100<br>For-<br>mules. en volume. | Conductivité<br>$\times 10^3$ . |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------------------|------|
|                                                      |                                 |         |                                   |         |                               |         |                            |         |                                |      |
|                                                      | Recuit.                         | Trempé. | Recuit.                           | Trempé. | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                    | Trempé. | Max.                           | Min. |
| Al .....                                             | 40,1                            | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | -0,07                         | -0,04   | -0,0002                    | -0,0006 | 1,20                           | 1,10 |
| » .....                                              | 22,1                            | 19,5    | 0,00210                           | 0,00152 | +0,67                         | +0,43   | -0,0022                    | -0,0035 | 1,20                           | 1,18 |
| » .....                                              | 18,3                            | 12,5    | 0,00203                           | 0,00139 | +0,74                         | +0,70   | -0,0016                    | -0,0019 | 1,21                           | 1,18 |
| » .....                                              | 14,6                            | 7,40    | 0,00180                           | 0,00068 | +0,93                         | +1,85   | +0,0032                    | +0,0013 | 1,20                           | 1,17 |
| » .....                                              | 10,3                            | 5,70    | 0,00156                           | 0,00079 | +1,24                         | +1,39   | +0,0063                    | +0,0044 | 1,20                           | 1,17 |
| » .....                                              | 7,20                            | 4,81    | 0,00117                           | 0,00063 | +1,58                         | +1,84   | +0,0068                    | +0,0053 | 1,18                           | 1,15 |
| (AlAg) ..                                            | 5,40                            | 3,67    | 0,00106                           | 0,00066 | +2,24                         | +2,75   | +0,0081                    | +0,0095 | 1,17                           | 1,12 |
| » ..                                                 | 3,89                            | 3,38    | 0,00086                           | 0,00076 | +2,90                         | +3,35   | +0,0115                    | +0,0122 | 1,18                           | 0,80 |
| (Al <sup>3</sup> Ag <sup>4</sup> ) ..                | 3,80                            | 3,41    | 0,00092                           | 0,00090 | +3,01                         | +3,56   | +0,0120                    | +0,0124 | 1,10                           | 0,55 |
| Al <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> ..                   | 3,85                            | 3,62    | 0,00135                           | 0,00107 | +3,67                         | +4,03   | +0,0213                    | +0,0154 | 0,59                           | 0,53 |
| » ..                                                 | 3,19                            | 3,24    | 0,00067                           | 0,00074 | +2,75                         | +2,88   | +0,0096                    | +0,0081 | 0,52                           | 0,48 |
| (AlAg <sup>3</sup> ) ..                              | 2,95                            | 3,09    | 0,00065                           | 0,00080 | +1,74                         | +1,80   | +0,0056                    | +0,0058 | 0,53                           | 0,47 |
| » ..                                                 | 2,83                            | 3,05    | 0,00051                           | 0,00071 | +1,37                         | +1,53   | +0,0034                    | +0,0022 | 0,55                           | 0,47 |
| » ..                                                 | 2,14                            | 3,03    | 0,00044                           | 0,00067 | +0,95                         | +1,36   | +0,0037                    | +0,0025 | 0,57                           | 0,48 |
| AlAg <sup>3</sup> ..                                 | 2,75                            | 2,88    | 0,00069                           | 0,00075 | +1,08                         | +1,23   | +0,0040                    | +0,0029 | 0,57                           | 0,47 |
| » ...                                                | 3,22                            | 3,15    | 0,00047                           | 0,00027 | +2,23                         | +2,15   | +0,0055                    | +0,0064 | 0,54                           | 0,46 |
| » ...                                                | 5,91                            | 6,06    | 0,00045                           | 0,00058 | +1,83                         | +1,76   | +0,0035                    | +0,0048 | 0,45                           | 0,40 |
| » ...                                                | 9,05                            | 9,20    | 0,00057                           | 0,00065 | +1,51                         | +1,46   | +0,0047                    | -0,0040 | 0,45                           | 0,38 |
| Ag .....                                             | 68,0                            | 65,8    | 0,00415                           | 0,00397 | +2,51                         | +2,44   | +0,0076                    | +0,0072 | 0,40                           | 0,38 |

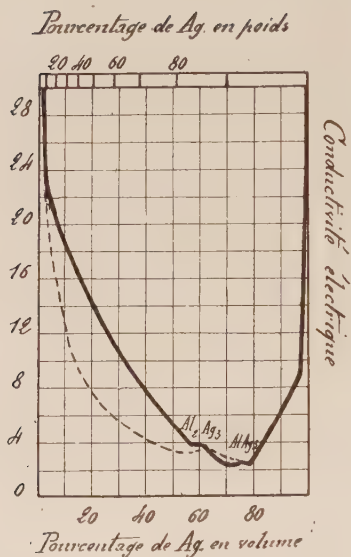


Fig. 47. — Al Ag. Conductivité électrique.



Fig. 49. — Al Ag. Pouvoir thermo-électrique.

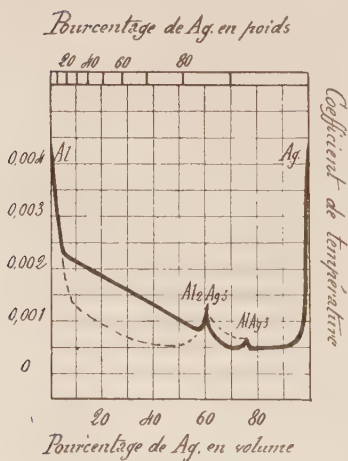


Fig. 48. — Al Ag. Coefficient de température.

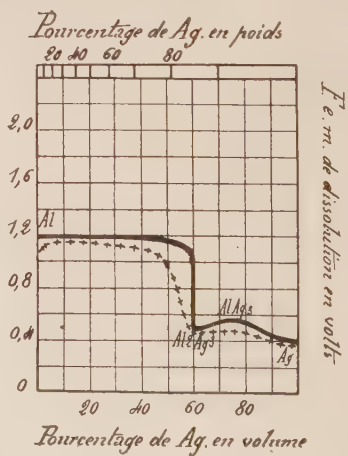


Fig. 50. — Al Ag. F. e. m. de dissolution.

Entre l'aluminium et le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ , la courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 49-A*) prend la forme  $F'$ , la courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 49-B*) la forme E de notre classification (*voir p. 30*). Entre les composés  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  et  $\text{AlAg}^3$  les deux courbes prennent la forme B, alors que, entre le composé  $\text{AlAg}^3$  et l'argent, elles ont la forme  $F'$ . Le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  est fortement marqué par un maximum de la courbe, alors que le composé  $\text{AlAg}^3$ , réunissant l'élément 1 avec l'élément 2, n'est marqué par aucune discontinuité.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (*fig. 50*) indique nettement le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ . La position du composé  $\text{AlAg}^3$ , qui a une force électromotrice supérieure à celle des deux constituants, qui lui sont voisins, est moins bien établie.

La figure 61 reproduit la filiation aluminium-argent traitée successivement par de la potasse, qui attaque les parties riches en aluminium et par du sulfure d'ammonium, qui colore le composé  $\text{AlAg}^3$ , en permettant de le différencier ainsi avec le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  et l'argent. A gauche, nous voyons les cristaux connus de l'aluminium pénétrer dans l'eutectique qui les sépare des cristaux du composé défini  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ . Entre les composés  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  et  $\text{AlAg}^3$  la ligne de démarcation est nettement tranchée, comme si les solutions solides réciproques des deux constituants se touchaient sans se confondre. Entre le composé  $\text{AlAg}^3$  et l'argent, nous voyons les cristaux d'argent pénétrer jusqu'au composé défini qui se confond avec l'eutectique.

La figure 66 montre la structure de l'alliage répondant à la composition  $\text{AlAg}$  attaqué par de l'acide azotique. Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas correspondre à un constituant. L'erreur de M. Puchine, qui l'a indiqué comme un composé défini, provient de ce qu'il avait observé la force électromotrice de disso-

lution « limite », qui descend avant le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  à cause de l'épuisement de l'électrode.

La figure 67 met en évidence les cellules cristallines du composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  traité par de l'acide azotique. La limite de la solution solide de l'aluminium dans ce composé défini correspond approximativement à la composition  $\text{Al}^3\text{Ag}^1$  et a été isolée par des méthodes chimiques à la place du composé.

L'alliage correspondant à la composition  $\text{AlAg}^2$  montre une structure homogène, faisant partie des solutions solides du composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ , ce qui rendait difficile leur différenciation par l'analyse thermique.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-argent nous a permis de confirmer l'existence du composé  $\text{AlAg}^3$  et d'indiquer un nouveau composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ . L'aluminium et le composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  forment deux solutions solides limites et un mélange de ces solutions. La même structure se manifeste entre le composé  $\text{AlAg}^3$  et l'argent. Les deux composés forment entre eux une solution solide continue. L'existence des composés  $\text{AlAg}$ ,  $\text{Al}^3\text{Ag}^1$  et  $\text{AlAg}^2$  n'a pas été confirmée.

#### Aluminium-cuivre <sup>(1)</sup>.

. Historique. Etude des propriétés électriques. Micrographie.

La structure des alliages aluminium-cuivre est de beaucoup plus étudiée que celle des autres alliages d'aluminium, probablement à cause de l'application pratique des bronzes d'aluminium qui en font partie.

Debray <sup>(2)</sup> croyait que les alliages aluminium-cuivre perdaient la couleur jaune par la formation du composé  $\text{AlCu}^2$ .

---

<sup>(1)</sup> BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CIXL, 1909, p. 853.

<sup>(2)</sup> DEBRAY, *Comptes rendus* t. XIII, 1856, p. 925.

M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup> trouva par la méthode chimique le composé Al Cu. L'étude de la courbe de fusibilité <sup>(2)</sup> ne confirma pas nettement l'existence de ce composé, mais indiqua deux nouveaux composés Al<sup>2</sup> Cu et Al Cu<sup>3</sup>.

L'existence des composés Al<sup>2</sup> Cu, Al Cu et Al Cu<sup>3</sup> a été confirmée par M. Guillet <sup>(3)</sup> par une méthode chimique, ainsi que par l'étude de la courbe de fusion.

M. Brunck <sup>(4)</sup> isola par voie chimique un alliage répondant à la composition Al<sup>9</sup> Cu<sup>1</sup>.

MM. Campbell et Mathews <sup>(5)</sup> indiquent par la méthode de fusion les composés Cu<sup>2</sup> Al<sup>3</sup> et Al Cu<sup>3</sup>. Par la même méthode, MM. Carpenter et Edwards <sup>(6)</sup> trouvent les composés Al<sup>2</sup> Cu, Al Cu<sup>3</sup> et Al Cu<sup>1</sup>.

M. Curry <sup>(7)</sup> affirme que l'analyse thermique ne peut donner avec certitude que l'emplacement du composé Al<sup>2</sup> Cu; quant aux autres composés définis, M. Curry ne donne que les limites des solutions solides qui les englobent, sans se prononcer sur leurs formules.

Il résume ses observations dans le Tableau suivant :

| Phase.              | Limites des solutions solides en pour 100 de cuivre. |         |                                 |
|---------------------|------------------------------------------------------|---------|---------------------------------|
|                     | A 1000°.                                             | A 700°. | A 500°.                         |
| α.....              | 100-92                                               | 100-91  | 100-91                          |
| β.....              | 90-85                                                | 88,5-87 | Se décompose au-dessous de 566° |
| γ.....              | 84-83                                                | 84-80   | 84-79                           |
| δ.....              | Fond                                                 | 75-77   | Se décompose au-dessous de 570° |
| ε.....              | »                                                    | Fond    | 76-73,5                         |
| Al <sup>2</sup> Cu. | »                                                    | »       | 53,7                            |
| η.....              | »                                                    | »       | 11-0                            |

(1) H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 835, 1050; *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 388.

(2) H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4<sup>e</sup> série, t. X, 1895, p. 569.

(3) GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 1902, p. 236 (étude chimique); *Revue de Métallurgie*, t. II, 1905, p. 567 (fusion).

(4) BRUNCK, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 2733.

(5) CAMPBELL et MATHEWS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXIV, 1902, p. 253.

(6) CARPENTER et EDWARDS (*Proces. Inst. Mec. Eng.*, 1907); *Revue de Métallurgie*, t. V, 1908, p. 412.

(7) CURRY, *J. of phys. Chem.*, t. XI, 1907, p. 425.

M. Gwyer <sup>(1)</sup>, ayant repris par la méthode de fusion l'étude des alliages aluminium-cuivre, retrouve les composés  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$  et  $\text{AlCu}_3$  dont  $\text{Al}_2\text{Cu}$  se décompose avant la fusion. La courbe de fusion obtenue par M. Gwyer est reproduite sur la figure 51.

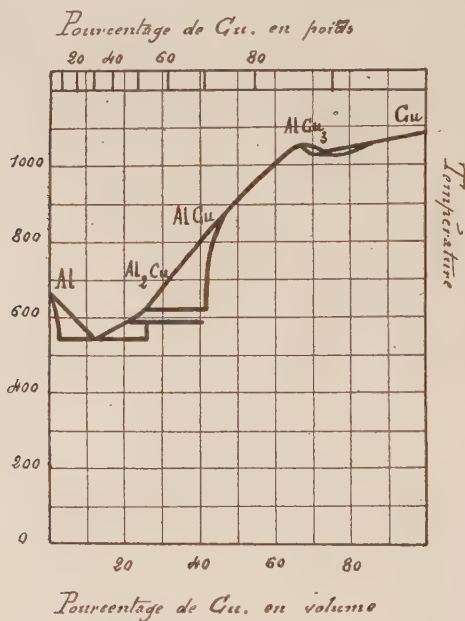


Fig. 51. — Fusibilité de Al Cu suivant M. Gwyer (1908).

L'étude des propriétés électriques de ces alliages est peu avancée. M. H. Le Chatelier <sup>(2)</sup> détermine la variation de la résistance d'un alliage à 10 pour 100 de cuivre entre 0° et 800° et trouve entre 550° et 650° une zone critique correspondant probablement à un changement de structure.

<sup>(1)</sup> GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 113.

<sup>(2)</sup> H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. III, 1890, p. 454.

MM. Déwar et Fleming <sup>(1)</sup> étudient la variation de la résistance de  $+ 100^{\circ}$  à  $- 182^{\circ}$  de deux alliages dont un à 6 pour 100 et l'autre à 97 pour 100 de cuivre.

M. Battelli <sup>(2)</sup> détermina la force thermo-électrique par rapport au plomb de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  des alliages à 79, 83 et 91 pour 100 de cuivre.

M. Steinmann <sup>(3)</sup> détermina dans les mêmes conditions la force thermo-électrique des aliages à 90,92 et 95 pour 100 de cuivre.

M. Pouchine <sup>(4)</sup> étudie la force électromotrice de dissolution des alliages aluminium-cuivre, en ne marquant que les valeurs limites. Il ne trouve ainsi que le composé AlCu.

M. Pécheux <sup>(5)</sup> étudie la résistance électrique et le pouvoir thermo-électrique par rapport au cuivre de quelques échantillons marchands.

Il obtient les nombres suivants :

| Pour 100<br>de Cu<br>en poids. | Résistance électrique.                  | Pouvoir<br>thermo-électrique<br>en microvolts. |
|--------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
| 4,0..                          | $3,10(1 + 0,0038\ t + 0,000003\ t^2)$   | $-(2,21 + 0,00680\ t)$                         |
| 90,0..                         | $12,61(1 + 0,00032\ t + 0,000002\ t^2)$ | $-(1,21 + 0,00104\ t)$                         |
| 92,5..                         | $13,62(1 + 0,00036\ t + 0,000001\ t^2)$ | $-(1,59 + 0,00090\ t)$                         |
| 94,0..                         | $11,62(1 + 0,00055\ t + 0,000002\ t^2)$ | $-(1,78 + 0,00040\ t)$                         |
| 95,0..                         | $10,21(1 + 0,00070\ t + 0,000002\ t^2)$ | $-(2,53 + 0,00320\ t)$                         |
| 98,0..                         | $8,26(1 + 0,00102\ t + 0,000003\ t^2)$  | $-(2,31 + 0,00300\ t)$                         |

Les nombres de M. Pécheux pour la conductivité et le coefficient de température sont sensiblement plus

(1) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXXVI, 1893, p. 271.

(2) BATTELLI, *Atti R. Inst. Veneti*, 6<sup>e</sup> série, t. V, 1886-87, p. 1148.

(3) STEINMANN, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1300.

(4) POUCHINE, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXIX, 1907, p. 528.

(5) PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1909, p. 1041.

petits que ceux que j'ai obtenus; le pouvoir thermo-électrique se rapproche, dans ses expériences, davantage de la ligne du plomb. Ces différences tiennent probablement aux impuretés (Fe, Mn) contenues dans les bronzes d'aluminium industriels.

J'ai employé du cuivre électrolytique qui ne contenait les impuretés qu'à l'état de traces. Pour le calcul du pourcentage en volume, la densité du cuivre a été admise égale à 8,94.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre a donné des nombres indiqués dans les Tableaux suivants et qui ont servi à la construction des diagrammes reproduits sur les figures 52, 53, 54 et 55.

Ces nombres nous conduisent à admettre l'existence de quatre composés définis  $\text{Al}^2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$ ,  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  et  $\text{ACu}^3$ , dont le composé  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  n'a pas encore été signalé jusqu'à présent.

La courbe de la conductivité (*fig. 52*) et celle du coefficient de température (*fig. 53*) prennent, dans leurs tranches successives, les formes C, A, C', D et D de notre classification (*voir* p. 14). La trempe produit une déformation très sensible dans la forme de ces courbes. Il est probable que la décomposition du composé  $\text{Al}^2\text{Cu}$  avant la fusion, signalée par M. Gwyer, est la cause principale de la diminution de la conductivité et du coefficient de température par la trempe des alliages entre l'aluminium et le composé  $\text{AlCu}$ . L'augmentation de l'étendue des solutions solides par la trempe des alliages entre le composé  $\text{AlCu}^3$  et le cuivre produit le même effet.

Nous voyons, au contraire, une augmentation de la conductivité par la trempe du composé  $\text{AlCu}^3$  et des alliages environnants. Ce changement se produit entre 550° et 650°, où M. H. Le Chatelier a remarqué un point critique. On pourrait expliquer ce phénomène par la polymérisation du composé stable à haute température

*Propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre.*

| Composition<br>pour 100<br>For-<br>mules. en volume. | Conductivité<br>$\times 10^2$ . |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt.$ |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|---------------------------|---------|--------------------------------|------|
|                                                      |                                 |         |                                   |         |                               |         |                           |         |                                |      |
|                                                      | Recuit.                         | Trempe. | Recuit.                           | Trempe. | Recuit.                       | Trempe. | Recuit.                   | Trempe. | Max.                           | Min. |
| Al.....                                              | 40,1                            | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | -0,07                         | -0,04   | -0,0002                   | -0,0006 | 1,20                           | 1,10 |
| ».....                                               | 31,0                            | 23,5    | 0,00375                           | 0,00293 | +0,29                         | +0,44   | +0,0023                   | +0,0007 | 1,04                           | 1,00 |
| ».....                                               | 27,9                            | 22,1    | 0,00343                           | 0,00206 | +0,37                         | +0,62   | +0,0058                   | +0,0022 | 1,01                           | 0,99 |
| ».....                                               | 25,4                            | 18,9    | 0,00325                           | 0,00210 | +0,27                         | +0,50   | +0,0045                   | +0,0015 | 1,01                           | 0,99 |
| ».....                                               | 23,2                            | 18,5    | 0,00304                           | 0,00190 | +0,09                         | +0,34   | +0,0027                   | +0,0006 | 1,01                           | 0,99 |
| ».....                                               | 19,7                            | 16,7    | 0,00268                           | 0,00196 | +0,03                         | +0,12   | +0,0020                   | +0,0003 | 1,01                           | 0,99 |
| (Al <sup>15</sup> Cu <sup>2</sup> ).                 | 17,4                            | 15,8    | 0,00245                           | 0,00215 | -0,24                         | +0,06   | -0,0024                   | -0,0047 | 1,02                           | 0,99 |
| (Al <sup>19</sup> Cu <sup>6</sup> ).                 | 16,5                            | 15,0    | 0,00231                           | 0,00220 | -0,20                         | -0,05   | -0,0040                   | -0,0041 | 1,01                           | 0,99 |
| Al <sup>12</sup> Cu....                              | 15,2                            | 13,9    | 0,00223                           | 0,00225 | -0,28                         | -0,11   | -0,0042                   | -0,0041 | 0,99                           | 0,95 |
| » ...                                                | 14,1                            | 12,4    | 0,00222                           | 0,00205 | +1,44                         | +1,32   | +0,0061                   | +0,0048 | 0,98                           | 0,81 |
| » ...                                                | 13,0                            | 11,5    | 0,00211                           | 0,00201 | +3,65                         | +3,39   | +0,0138                   | +0,0126 | 0,92                           | 0,79 |
| AlCu....                                             | 12,1                            | 9,14    | 0,00208                           | 0,00109 | +3,80                         | +3,96   | +0,0155                   | +0,0146 | 0,78                           | 0,76 |
| » ....                                               | 9,80                            | 6,82    | 0,00147                           | 0,00091 | +3,48                         | +3,30   | +0,0132                   | +0,0114 | 0,78                           | 0,74 |

*Propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre (fin).*

| Composition<br>pour 100<br>de Cu.<br>For-<br>mules. | Conductivité<br>$\times 10^2$ . | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bz$ . |          | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |           |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|----------|--------------------------------|-----------|
|                                                     |                                 |                                   |         |                               |         |                            |          |                                |           |
|                                                     |                                 | Recuit.                           | Trempé. | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                    | Trempé.  | Max.                           | Min.      |
| AlCu.....                                           | 8,61                            | 6,53                              | 0,00118 | 0,00099                       | + 2,72  | + 2,98                     | + 0,0115 | + 0,0100                       | 0,78 0,74 |
| Al <sup>2</sup> Cu <sup>3</sup> ...                 | 8,84                            | 6,48                              | 0,00141 | 0,00102                       | + 2,81  | + 2,76                     | + 0,0120 | + 0,0096                       | 0,73 0,71 |
| » ...                                               | 3,56                            | 3,50                              | 0,00080 | 0,00080                       | + 6,64  | + 5,83                     | + 0,0134 | + 0,0160                       | 0,73 0,70 |
| » ...                                               | 3,46                            | 3,54                              | 0,00065 | 0,00062                       | + 11,80 | + 11,25                    | + 0,0265 | + 0,0234                       | 0,73 0,68 |
| » ...                                               | 4,72                            | 6,45                              | 0,00070 | 0,00058                       | + 6,07  | + 6,10                     | + 0,0100 | + 0,0158                       | 0,72 0,64 |
| » ...                                               | 6,33                            | 8,35                              | 0,00091 | 0,00120                       | — 2,32  | — 1,22                     | + 0,0023 | + 0,0050                       | 0,71 0,63 |
| AlCu <sup>3</sup> .....                             | 7,30                            | 13,4                              | 0,00140 | 0,00166                       | — 1,36  | + 1,48                     | + 0,0037 | + 0,0077                       | 0,63 0,62 |
| (AlCu <sup>4</sup> )..                              | 8,47                            | 6,85                              | 0,00113 | 0,00071                       | + 1,78  | + 2,33                     | + 0,0074 | + 0,0079                       | 0,62 0,59 |
| » ..                                                | 9,22                            | 7,52                              | 0,00097 | 0,00059                       | + 2,06  | + 2,27                     | + 0,0071 | + 0,0073                       | 0,60 0,58 |
| » ..                                                | 10,05                           | 9,62                              | 0,00081 | 0,00055                       | + 2,15  | + 2,17                     | + 0,0068 | + 0,0069                       | 0,59 0,58 |
| » ..                                                | 17,1                            | 17,5                              | 0,00085 | 0,00086                       | + 2,24  | + 2,24                     | + 0,0066 | + 0,0066                       | 0,59 0,58 |
| Cu.....                                             | 65,0                            | 64,0                              | 0,00428 | 0,00425                       | + 2,88  | + 2,88                     | + 0,0098 | + 0,0098                       | 0,58 0,57 |

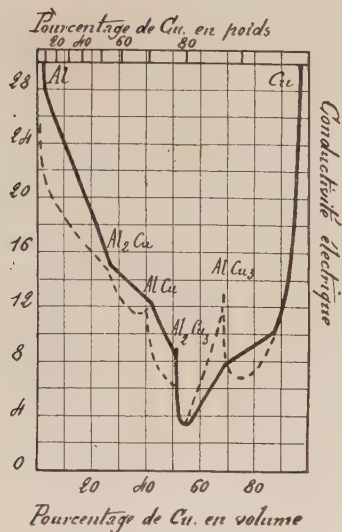


Fig. 52. — Al Cu. Conductivité électrique.

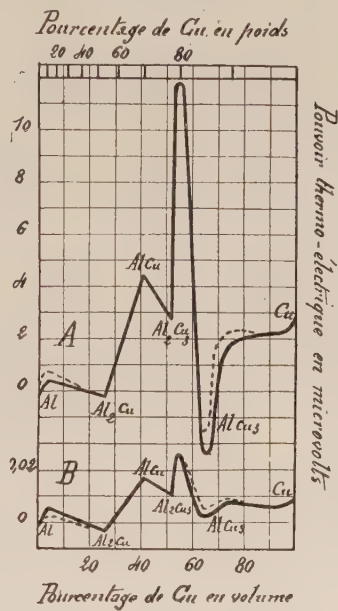


Fig. 54. — Al Cu. Pouvoir thermo-électrique.

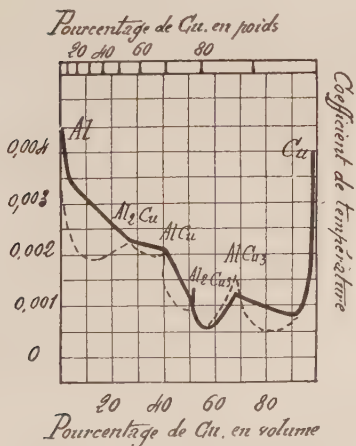


Fig. 53. — Al Cu. Coefficient de température.

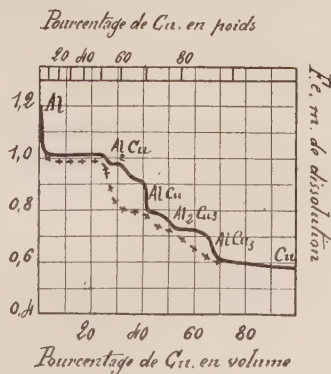


Fig. 55. — Al Cu. F. e. m. de dissolution.

(variété  $\beta$ ) en une variété stable à la température ordinaire (variété  $\alpha$ ) et d'une résistance spécifique supérieure. Suivie au microscope, la transformation de la variété  $\beta$  en variété  $\alpha$  se manifeste par la décomposition des grosses cellules cristallines (*fig. 89*) en une série uniforme de cristaux très fins (*fig. 88*).

La courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 54-A*) et celle de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 54-B*) ont une allure semblable pour les alliages aluminium-cuivre. Elles prennent dans leurs tranches successives les formes D', A, D' (ou A), F' et F' de notre classification (*voir p. 30*).

L'étude de la force électromotrice de dissolution (*fig. 55*) a été reprise plusieurs fois, et les nombres indiqués sont constitués par la moyenne des différentes mesures. Les composés définis se manifestent assez nettement pour les valeurs maxima de la force électromotrice de dissolution.

Les deux tranches reproduites sur la figure 68 étant juxtaposées représentent la filiation complète aluminium-cuivre, traitée successivement par un mélange très dilué d'acide chlorhydrique et d'acide chromique, qui attaque les parties riches en aluminium et par du perchlorure de fer, qui colore surtout les parties riches en cuivre. Au commencement de la filiation, nous voyons les cristaux arborescents de l'aluminium pénétrer dans l'eutectique, qui les sépare du composé  $\text{Al}^2\text{Cu}$  formé par des gros cristaux. Le composé  $\text{Al Cu}$  se manifeste aussi en cristaux arborescents qui pénètrent jusqu'au composé  $\text{Al}^2\text{Cu}$ . Ensuite, on voit une zone foncée, formée probablement par un mélange de deux constituants, qui sépare le composé  $\text{Al Cu}$  du composé  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$ . Enfin, le dernier composé  $\text{Al Cu}^3$  est visible sur le fond de ses solutions solides, qui sont plus attaquables que le composé pur. On voit ces solutions solides former des mélanges;

d'un côté, avec le composé  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$ ; de l'autre côté, avec le cuivre.

Les figures 69, 70 et 72 montrent que la structure des alliages, répondant à la composition  $\text{Al}^3\text{Cu}^2$ ,  $\text{Al}^9\text{Cu}^4$  et  $\text{AlCu}^4$  est hétérogène et qu'ils ne peuvent pas, par conséquent, correspondre à des composés définis. L'attaque a été faite par du perchlorure de fer acide.

Sur la figure 71, on voit les cellules cristallines du composé  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  mises en évidence par une forte attaque avec du perchlorure de fer acide.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre a donc confirmé l'existence des composés  $\text{Al}^2\text{Cu}$ ,  $\text{AlCu}$  et  $\text{AlCu}^3$ , elle nous a indiqué un nouveau composé défini  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$ . Le composé  $\text{Al}^2\text{Cu}$  forme dans l'aluminium une faible solution solide qui se mélange avec le composé. Entre  $\text{Al}^2\text{Cu}$  et  $\text{AlCu}$ , il n'existe qu'un mélange mécanique. Entre les composés  $\text{AlCu}$  et  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$ , nous voyons une solution solide du côté de  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$ , et un mélange de cette solution avec  $\text{AlCu}$ . Entre  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  et  $\text{AlCu}^3$  ainsi que entre  $\text{AlCu}^3$  et le cuivre, nous avons deux solutions solides limites et un mélange mécanique de ces solutions. L'existence des composés  $\text{Al}^3\text{Cu}^2$ ,  $\text{Al}^9\text{Cu}^4$  et  $\text{AlCu}^4$  n'a pas été confirmée.

### Alliages du composé $\text{AlCu}^3$ avec le composé $\text{Al}^3\text{Ag}^3$ .

Principes de l'étude. Propriétés électriques et micrographie.

L'étude des alliages ternaires est à peine esquissée, à cause des difficultés théoriques et expérimentales bien supérieures à celles des alliages binaires.

Dans certains cas, cette étude peut être simplifiée et réduite à l'étude d'un alliage binaire, dans lequel on aurait pris comme constituants deux composés définis binaires renfermant un métal commun. La règle des phases nous

indique que, dans ce cas, trois phases peuvent au plus coexister, la composition de ces phases étant dépendante des affinités chimiques possibles dans l'alliage. Si l'affinité chimique est la plus grande dans la formation des composés définis mis en œuvre, ces composés devaient rester stables. Le nombre de phases serait alors réduit à deux ou à une, comme cela a lieu, par exemple, pour deux sels fondus ensemble.

Mon but était de voir si, dans les alliages formés par les composés définis  $\text{Al Cu}^3$  et  $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$ , il n'y aurait pas formation d'une troisième phase constituée par l'alliage cuivre-argent ou par un composé défini de trois métaux.

Les deux composés définis, pris comme constituants, ont dans leur série la moindre force électromotrice de dissolution et, par conséquent, on pouvait leur supposer la moindre énergie libre et la plus grande stabilité.

Les alliages cuivre-argent, dont la formation était possible, ne sont composés que de deux solutions solides limites et d'un mélange de ces solutions.

Les deux composés définis ont été considérés comme des métaux, et leur pourcentage est indiqué en volume, en prenant la densité de  $\text{Al Cu}^3$  égale à 7,0 et celle de  $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$  égale à 7,5.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes, reproduits sur les figures 56, 57, 58 et 59.

Ces courbes nous montrent la formation d'une troisième phase.

En effet, si cela n'avait pas eu lieu, les courbes des propriétés électriques auraient pris une des formes simples et typiques pour les alliages binaires, et non pas les formes relativement compliquées que présentent les figures 56, 57 et 58.

La formation de la phase argent-cuivre apparaît

*Propriétés électriques des alliages AlCu<sup>3</sup>-Al<sup>2</sup>Ag<sup>3</sup>.*

| Composition<br>pour 100<br>de Al <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> | Conductivité<br>× 10 <sup>3</sup> . |                 | Coefficient<br>de<br>température. |                 | Pouvoir<br>thermo-électrique. |                 | $\frac{dE}{dt} = A + Bt.$ |                 | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |      |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|--------------------------------|------|------|
|                                                               | For-<br>mules,<br>enveloppe.        | Recuit. Trempe. | Recuit. Trempe.                   | Recuit. Trempe. | A.                            |                 | B.                        |                 | Max. Min.                      |      |      |
|                                                               |                                     |                 |                                   |                 | Recuit. Trempe.               | Recuit. Trempe. | Recuit. Trempe.           | Recuit. Trempe. |                                |      |      |
| AlCu <sup>3</sup> ..                                          | 0                                   | 7,30            | 13,4                              | 0,00140         | 0,00166                       | -1,36           | +1,48                     | +0,0037         | +0,0077                        | 0,63 | 0,62 |
| »                                                             | 11,6                                | 5,38            | 5,16                              | 0,00068         | 0,00051                       | -4,18           | -3,79                     | -0,0091         | +0,0011                        | 0,69 | 0,62 |
| »                                                             | 31,3                                | 5,13            | 4,33                              | 0,00074         | 0,00057                       | +3,71           | -2,43                     | +0,0239         | +0,0031                        | 0,69 | 0,62 |
| »                                                             | 56,2                                | 2,94            | 2,64                              | 0,00058         | 0,00046                       | +6,94           | +9,56                     | +0,0175         | +0,0247                        | 0,68 | 0,62 |
| »                                                             | 69,1                                | 3,25            | 1,47                              | 0,00071         | 0,00029                       | +3,99           | +6,27                     | +0,0130         | +0,0182                        | 0,69 | 0,61 |
| »                                                             | 92,4                                | 3,91            | 3,73                              | 0,00126         | 0,00059                       | +2,78           | +3,15                     | +0,0118         | +0,0097                        | 0,69 | 0,61 |
| Al <sup>2</sup> Ag <sup>3</sup> .                             | 100                                 | 3,85            | 3,62                              | 0,00135         | 0,00107                       | +3,67           | +4,03                     | +0,0213         | +0,0154                        | 0,59 | 0,53 |



Fig. 56. —  $AlCu_3$ - $Al_2Ag_3$ .  
Conductivité électrique.

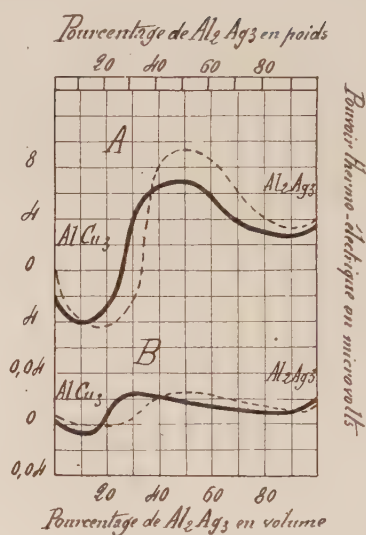


Fig. 58. —  $AlCu_3$ - $Al_2Ag_3$ . Pouvoir  
thermo-électrique.



Fig. 57. —  $AlCu_3$ - $Al_2Ag_3$ . Coefficient  
de température.

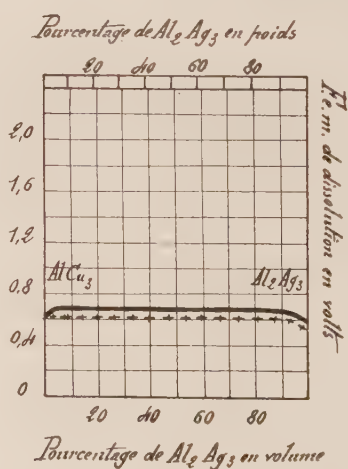


Fig. 59. —  $AlCu_3$ - $Al_2Ag_3$ . F. e. m.  
de dissolution.

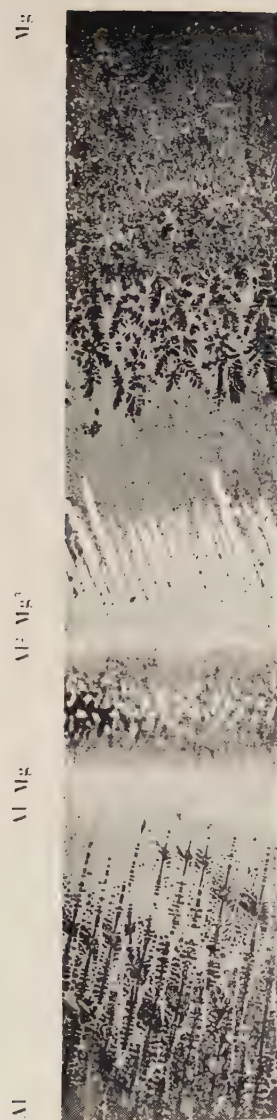


Fig. 60 — Filiation aluminium-magnésium. Gr. 300.



Fig. 61. — Filiation aluminium argent. Gr. 300.



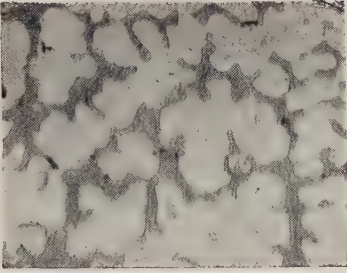


Fig. 62. — Composition  $\text{Al}^1\text{Mg}$ .  
Gr. 60.

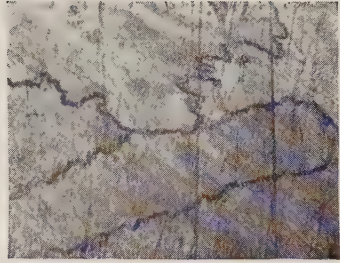


Fig. 63. — Composé  $\text{AlMg}$ .  
Gr. 60.



Fig. 64. — Composé  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ .  
Gr. 60.

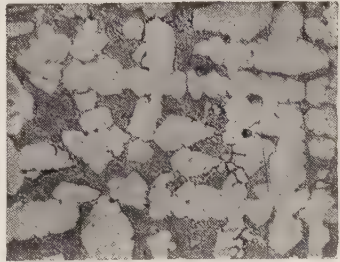


Fig. 65. — Composition  $\text{AlMg}^2$ .  
Gr. 60.

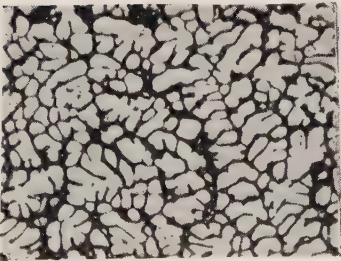


Fig. 66. — Composition  $\text{AlAg}$ .  
Gr. 60.

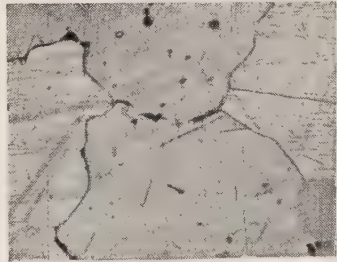
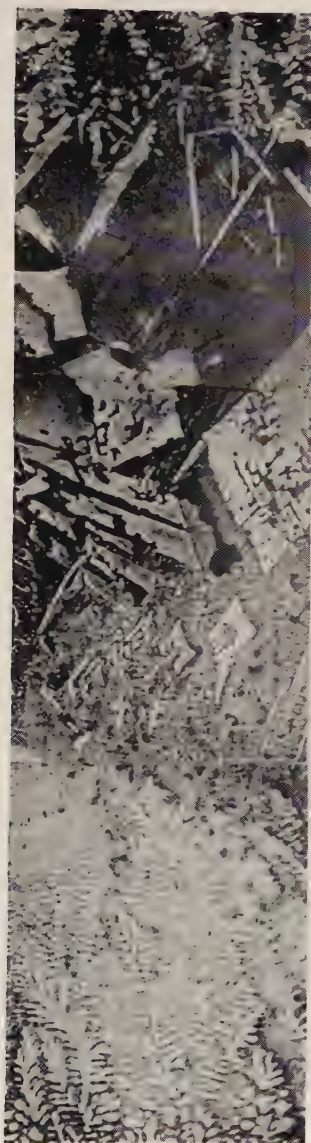


Fig. 67. — Composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ .  
Gr. 60.



Al

Al-Cu



Al-Cu

Al-Cu

Al-Cu

Cu



Fig. 68. — Filiation aluminium-cuivre. Gr. 50



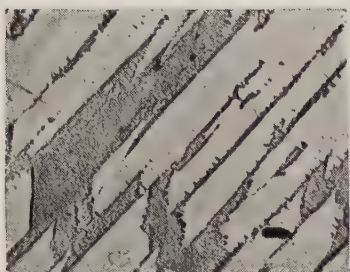


Fig. 69. — Composition  $\text{Al}^5 \text{Cu}^2$ .  
Gr. 60.

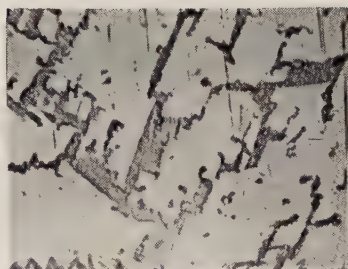


Fig. 70. — Composition  $\text{Al}^9 \text{Cu}^4$ .  
Gr. 60.

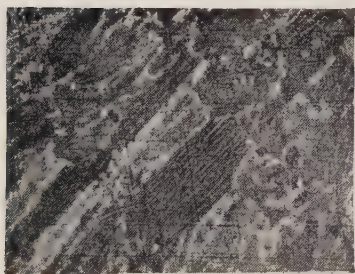


Fig. 71. — Composé  $\text{Al}^2 \text{Cu}^3$ .  
Gr. 60.



Fig. 72. — Composition  $\text{Al Cu}^4$ .  
Gr. 60.

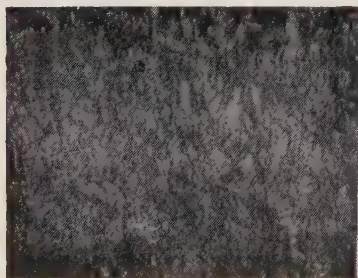


Fig. 73. —  $12 \text{ Al}^2 \text{Ag}^3, 88 \text{ Al Cu}^3$   
en volume. Gr. 500.

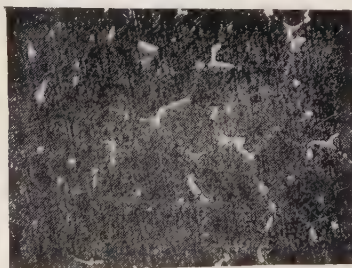


Fig 74. —  $92 \text{ Al}^2 \text{Ag}^3, 8 \text{ Al Cu}^3$   
en volume. Gr. 40.



comme très probable, du côté du composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ . Ainsi la conductivité de l'alliage à 92 pour 100 est supérieure à celle du composé  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ , ce qui peut être expliqué par la grande conductivité spécifique des alliages cuivre-argent, supérieure à 50, alors que celle de  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  est inférieure à 4. Au microscope, on voit, après une attaque par un mélange dilué d'acide azotique et d'acide chromique, l'apparition d'une phase moins attaquable que les deux composés définis et qu'on voit en blanc sur la figure 74.

Du côté de  $\text{AlCu}^3$  l'addition de  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  permet d'obtenir des alliages blancs, durs, malléables et à structure cristalline très fine reproduite sur la figure 73 à un fort grossissement.

L'existence d'un composé défini renfermant les trois métaux n'est pas impossible et expliquerait l'allure des courbes aux environs de 30 pour 100, de  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  mais elle n'a pas été constatée avec certitude, car s'il y a formation d'un composé nouveau, elle ne se fait pas par la réunion moléculaire des constituants mis en œuvre, et les alliages conservent l'aspect hétérogène dans toutes les proportions.

Nous ne pouvons donc, par les méthodes électriques et la micrographie, que constater l'apparition d'une troisième phase sans pouvoir préciser sa nature.

---

## V. — ALLIAGES AVEC LES MÉTAUX DU GROUPE DU FER.

(SÉRIES INCOMPLÈTES.)

Certaines portions des alliages de l'aluminium avec le fer, le manganèse et le nickel n'ont pas pu être étudiés à cause de leur grande fragilité ou de leur point de fusion très élevé.

### Aluminium-fer.

Historique, Propriétés électriques et micrographie.

Des alliages fer-aluminium de composition très différente ont été isolés comme composés définis par des méthodes chimiques.

Calvert et Johnson <sup>(1)</sup> trouvent les composés  $\text{AlFe}^1$  et  $\text{Al}^2\text{Fe}^3$ .

MM. Wöhler et Michel <sup>(2)</sup> le composé  $\text{Al}^2\text{Fe}$ .

M. Brunck <sup>(3)</sup> le composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$ .

M. Guillet <sup>(4)</sup> isole des lingots obtenus par l'aluminothermie les alliages de la composition  $\text{Al}^3\text{Fe}$  et  $\text{Al}^3\text{Fe}^2$ ; il admet comme probable l'existence du composé  $\text{AlFe}$ .

M. Gwyer <sup>(5)</sup> étudia la courbe de fusibilité des alliages aluminium-fer. Il confirme l'existence du composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$ , qui forme un mélange avec l'aluminium. Du côté du fer, une solution solide se présente jusqu'à 67 pour 100 de fer. La structure des alliages compris entre le composé

<sup>(1)</sup> CALVERT et JOHNSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. XLV, 1855, p. 154.

<sup>(2)</sup> WOHLER et MICHEL, *Lieb. Ann.*, t. CXV, 1860, p. 102.

<sup>(3)</sup> BRUNCK, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 2733.

<sup>(4)</sup> GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> sem. 1902, p. 246.

<sup>(5)</sup> GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 126.

$\text{Al}^3\text{Fe}$  et la limite de la solution solide n'a pas été nettement établie.

MM. Barrett, Brown et Hadfield <sup>(1)</sup> ainsi que M. Portevin <sup>(2)</sup> ont mesuré la résistance spécifique de quelques

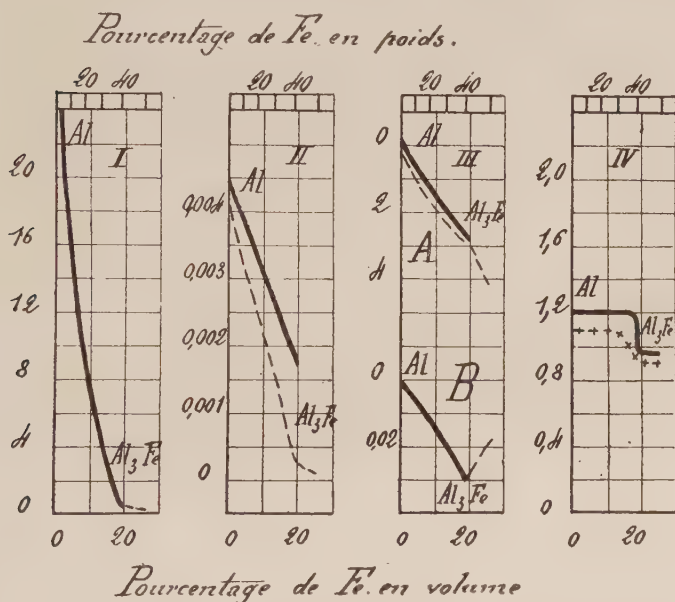


Fig. 75. — Al Fe. I Conductivité électrique; II. Coefficient de température; III. Pouvoir thermo-électrique; IV. F. c. m. de dissolution.

alliages fer-aluminium riches en fer. Ils trouvent que l'aluminium augmente fortement la résistance spécifique du fer et des aciers.

Dans cette étude a été employé le fer de Suède ne renfermant comme impureté que 0,08 pour 100 de carbone. Sa résistance spécifique était de 9,85 microhms-cm.

<sup>(1)</sup> BARRETT, BROWN et HADFIELD, *Sc. Trans. Dublin Soc.*, 2<sup>e</sup> série, t. VII, 1900, p. 67; BARRETT, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXIX, 1902, p. 480.

<sup>(2)</sup> PORTEVIN, *Revue de Métall.*, t. VI, 1909, p. 1304.

*Propriétés électriques des alliages aluminium-fer.*

| Composition<br><br>For-<br>mules, en volume. | Conductivité<br>$\times 10^2$ . | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |         |      |      |
|----------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------------------|---------|------|------|
|                                              |                                 | Recuit.                           | Trempe. | Recuit.                       | Trempe. | A.                         | B.      |                                |         |      |      |
|                                              |                                 |                                   |         |                               |         |                            |         |                                |         |      |      |
| Al.....                                      | 40,1                            | 38,5                              | 0,00425 | 0,00410                       | -0,07   | -0,04                      | -0,0002 | -0,0006                        | 1,20    | 1,10 |      |
| » .....                                      | 15,4                            | 14,8                              | 0,00351 | 0,00296                       | -0,65   | -1,07                      | -0,0053 | -0,0039                        | 1,21    | 1,10 |      |
| » .....                                      | 7,50                            | 7,06                              | 0,00319 | 0,00226                       | -1,46   | -2,04                      | -0,0137 | -0,0126                        | 1,20    | 1,10 |      |
| » .....                                      | 14,9                            | 2,31                              | 0,00256 | 0,00153                       | -2,13   | -2,45                      | 0,0203  | -0,0190                        | 1,20    | 0,96 |      |
| Al <sup>3</sup> Fe..                         | 19,1                            | 0,71                              | 0,60    | 0,00168                       | 0,00023 | -2,65                      | -2,85   | -0,0314                        | -0,0286 | 1,06 | 0,92 |
| » ..                                         | 25,7                            | »                                 | 0,12    | »                             | 0,00010 | »                          | -4,17   | »                              | -0,0198 | 0,95 | 0,90 |

Pour le calcul des pourcentages en volume la densité du fer a été admise égale à 7,80.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau *TABLEAUX* et ont servi à la construction des courbes reproduites sur la figure 75. Ces nombres confirment l'existence du composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$ .

L'existence de ce composé est manifestée le plus nettement par la force électromotrice de dissolution (*fig. 75-IV*). Les autres propriétés électriques sont représentées par des lignes droites entre l'aluminium et le composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$  ce qui montre que les deux constituants forment entre eux un mélange mécanique. L'eutectique se rapproche beaucoup de l'aluminium, mais ne se confond pas avec lui, comme le montre la figure 82 où l'on voit par polissage en relief les cristaux de  $\text{Al}^3\text{Fe}$  sur un fond d'eutectique.

La figure 83 représente la structure d'un alliage se rapprochant de la composition  $\text{Al}^3\text{Fe}$  (polissage en relief). Nous voyons donc que, dans les limites où l'étude des propriétés électriques a été faite, l'existence du composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$  a été confirmée. Ce composé ne forme qu'un mélange mécanique avec l'aluminium.

### Aluminium-manganèse.

#### Historique. Propriétés électriques et Micrographie.

Les alliages aluminium-manganèse dépassant 40 pour 100 de manganèse sont très fragiles. Ils paraissent subir au refroidissement des transformations moléculaires et se brisent même hors de la lingotière.

MM. Wöhler et Michel <sup>(1)</sup> trouvent par voie chimique le composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$ .

M. Brunck <sup>(2)</sup> isole un alliage de la composition  $\text{Al}^7, \text{Mn}^2$ .

(1) WÖHLER et MICHEL, *Lieb. Ann.*, t. CXV, 1860, p. 102.

(2) BRUNCK, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 2733.

M. Guillet <sup>(1)</sup> isole des lingots obtenus par l'aluminothermie les alliages de la composition  $\text{Al}^3\text{Mn}$  et  $\text{Al}^3\text{Mn}^2$ ; il admet comme probable l'existence du composé  $\text{AlMn}$ .

M. Hindrichs <sup>(2)</sup> trouve que par l'étude de la courbe de fusibilité, on ne peut pas déterminer avec certitude les composés définis des alliages aluminium-manganèse à cause de leur décomposition avant la fusion. Il admet comme probable l'existence des composés  $\text{Al}^3\text{Mn}$  et  $\text{AlMn}^3$ .

Le manganèse que j'ai employé avait été obtenu par l'aluminothermie et n'était pur qu'à 96,8 pour 100. Il renfermait comme impuretés 1,8 pour 100 d'Al, 0,9 pour 100 de Si et 0,5 pour 100 de Fe. L'aluminium contenu dans le manganèse en a été déduit dans le calcul de la composition. Pour le calcul du pourcentage en volume, la densité du manganèse a été prise égale à 7,4.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques et indiqués dans le Tableau suivant, ainsi que les courbes reproduites sur la figure 76, confirment l'existence du composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$ .

Les courbes du coefficient de température (fig. 76-II) et de la force électromotrice de dissolution (fig. 76-IV) indiquent le plus nettement l'existence de ce composé.

Le composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$  forme une solution solide dans l'aluminium, comme l'indique la conductivité, le coefficient de température et le pouvoir thermo-électrique. Cette solution solide est peu étendue, car la structure de l'alliage renfermant 2 pour 100 de Mn en volume est déjà nettement hétérogène, comme nous le montre la figure 84 (polissage en relief).

Les courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation ainsi que la courbe du coefficient de température,

---

<sup>(1)</sup> GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> sem. 1902, p. 249; *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 236.

<sup>(2)</sup> HINDRICHs, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIX, 1908, p. 414.

*Propriétés électriques des alliages aluminium-manganèse.*

| Composition<br>pour 100<br>de Mn<br>For-<br>mules, en volume. | Conductivité<br>$\times 10^2$ . |         | Coefficient<br>de<br>température. |         | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |          | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |      |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------------------------|----------|--------------------------------|------|
|                                                               | Recuit.                         | Trempé. | Recuit.                           | Trempé. | A.                            |         | B.                         |          | Max.                           | Min. |
|                                                               |                                 |         |                                   |         | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                    | Trempé.  |                                |      |
| Al. ....                                                      | 40,1                            | 38,5    | 0,00425                           | 0,00410 | — 0,07                        | — 0,04  | — 0,0002                   | — 0,0006 | 1,20                           | 1,10 |
| » .....                                                       | 2,40                            | 7,01    | 0,00026                           | 0,00024 | — 5,04                        | — 5,17  | — 0,0046                   | — 0,0080 | 1,20                           | 1,10 |
| » .....                                                       | 5,01                            | 4,98    | 0,00034                           | 0,00041 | — 4,93                        | — 4,68  | — 0,0091                   | — 0,0097 | 1,19                           | 1,11 |
| » .....                                                       | 8,99                            | 2,80    | 0,00042                           | 0,00070 | — 4,81                        | — 4,62  | — 0,0071                   | — 0,0112 | 1,19                           | 1,11 |
| » .....                                                       | 15,1                            | 1,19    | 0,00066                           | 0,00082 | — 4,53                        | — 4,47  | — 0,0058                   | — 0,0108 | 1,20                           | 1,10 |
| Al <sup>3</sup> Mn.                                           | 19,8                            | 0,20    | 0,00110                           | 0,00122 | — 0,56                        | — 1,62  | — 0,0148                   | — 0,0166 | 0,88                           | 0,82 |
| »                                                             | 24,1                            | 0,05    | — 0,00063                         | 0,00042 | + 27,3                        | + 3,44  | + 0,0259                   | — 0,0021 | 0,88                           | 0,81 |

montrent que l'aluminium est soluble à une faible teneur dans le composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$ . L'existence de cette solution

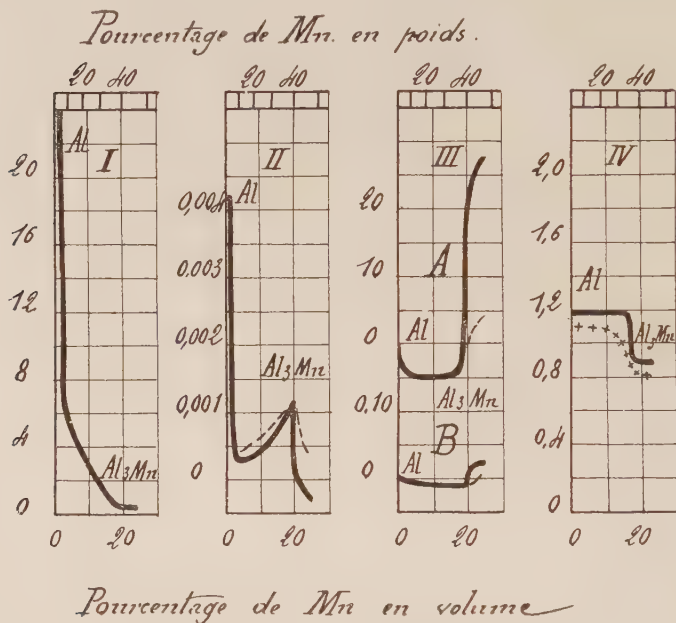


Fig. 76. — Al Mn. I. Conductivité électrique; II. Coefficient de température; III. Pouvoir thermo-électrique; IV. F. e. m. de dissolution.

solide n'est au contraire pas manifestée par la courbe de conductivité. Ceci provient probablement de la résistance spécifique très grande du composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$  (500 microhms-cm) vis-à-vis de laquelle la résistance complémentaire, qui caractérise les solutions solides, apparaît comme très petite. La diminution de la conductivité par la solution solide est alors négligeable et disparaît facilement dans les erreurs de mesures.

La figure 85 montre la structure du composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$  (polissage en relief).

Dans les limites où l'étude des propriétés électriques a été faite, l'existence du composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$  a été confirmée,

Entre ce composé et l'aluminium ont lieu deux faibles solutions solides limites et un mélange de ces solutions. L'existence du composé  $\text{Al}^7\text{Mn}^2$  n'a pas été confirmée.

### Aluminium-nickel.

Historique. Propriétés électriques et micrographie.

Les alliages aluminium-nickel sont moins fragiles dans leurs parties moyennes que les autres alliages du groupe du fer, et ce n'est que la haute température de fusion, supérieure à  $1600^\circ$  des alliages entourant le composé  $\text{AlNi}$ , qui a empêché l'étude complète.

Wöhler et Michel <sup>(1)</sup> admettent, d'après une étude chimique, l'existence du composé  $\text{Al}^6\text{Ni}$ .

M. Brunck <sup>(2)</sup> trouve, par voie chimique, le composé  $\text{Al}^3\text{Ni}$ .

M. Guillet <sup>(3)</sup> isola des lingots obtenus par l'aluminothermie les alliages de composition  $\text{Al}^2\text{Ni}$ ,  $\text{AlNi}^2$  et  $\text{AlNi}^3$ . Il admet aussi comme possible l'existence du composé  $\text{AlNi}^4$ .

M. Gwyer <sup>(4)</sup> trouve par l'analyse thermique les composés  $\text{Al}^3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}^2\text{Ni}$  et  $\text{AlNi}$ , dont les deux premiers se décomposent avant la fusion. La courbe de fusibilité obtenue par M. Gwyer est reproduite sur la figure 77.

Le nickel que j'ai employé provenait des usines de L. Monde, où il était obtenu par la décomposition du nickel-carbonil; il ne renfermait comme impureté que des traces de fer. Pour le calcul des pourcentages en volume, la densité du nickel a été admise égale à 8,80.

---

(1) WÖHLER et MICHEL, *Lieb. Ann.*, t. CXV, 1860, p. 102.

(2) BRUNCK, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 2733.

(3) GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> semestre 1902, p. 259.

(4) GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 133.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi

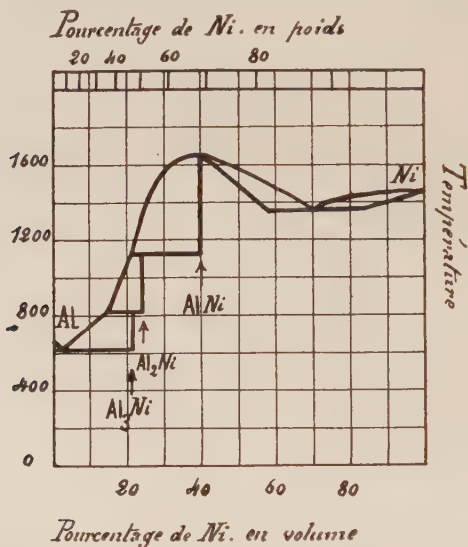


Fig. 77. — Fusibilité de AlNi suivant M. Gwyer (1908).

à la construction des courbes reproduites sur les figures 78, 79, 80 et 81.

Ces données nous indiquent dans les alliages à faible teneur de nickel l'existence d'un composé défini  $Al^3Ni$ . Dans les alliages à forte teneur de nickel, l'existence d'aucun composé défini n'a été constatée.

Les courbes du coefficient de température (fig. 79) et de la force électromotrice de dissolution (fig. 81) indiquent le plus nettement l'existence du composé  $Al^3Ni$ . La courbe du coefficient de température indique que ce composé est entouré d'une faible solution solide, mais les autres propriétés électriques ne corroborent qu'imparfaitement cette indication et nous font admettre que les alliages entre l'aluminium et le composé  $Al^3Ni$  sont for-

## Propriétés électriques des alliages aluminium-nickel.

| Composition<br>pour 100<br>de Ni | Conductivité<br>× 10 <sup>3</sup> . | Coefficient<br>de<br>température. | Pouvoir<br>thermo-électrique. |         | $\frac{dE}{dt} = A + Bt$ . |         | F. e. m.<br>de<br>dissolution. |          |      |      |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------|----------------------------|---------|--------------------------------|----------|------|------|
|                                  |                                     |                                   | A.                            |         | B.                         |         |                                |          |      |      |
|                                  |                                     |                                   | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                    | Trempé. |                                |          |      |      |
| Formules. en volume.             | Recuit.                             | Trempé.                           | Recuit.                       | Trempé. | Recuit.                    | Trempé. | Max. Min.                      |          |      |      |
| Al .....                         | 40,1                                | 38,5                              | 0,00425                       | 0,00410 | — 0,07                     | — 0,04  | — 0,0002                       | — 0,0006 | 1,20 | 1,10 |
| » .....                          | 24,2                                | 25,0                              | 0,00254                       | 0,00263 | — 0,56                     | — 0,50  | — 0,0007                       | — 0,0010 | 1,20 | 1,13 |
| » .....                          | 12,8                                | 14,2                              | 0,00156                       | 0,00220 | — 0,75                     | — 0,68  | — 0,0010                       | — 0,0027 | 1,20 | 1,12 |
| » .....                          | 10,1                                | 10,9                              | 0,00155                       | 0,00174 | — 1,30                     | — 1,21  | — 0,0015                       | — 0,0032 | 1,20 | 1,13 |
| Al <sup>3</sup> Ni....           | 3,47                                | 6,60                              | 0,00253                       | 0,00145 | — 1,35                     | — 0,83  | — 0,0022                       | — 0,0073 | 1,06 | 0,81 |
| » ....                           | 2,87                                | 4,25                              | 0,00112                       | 0,00098 | — 0,91                     | — 0,80  | — 0,0036                       | — 0,0076 | 0,78 | 0,67 |
| » ....                           | 1,59                                | 1,24                              | 0,00106                       | 0,00062 | — 0,93                     | — 4,57  | — 0,0031                       | — 0,0339 | 0,65 | 0,48 |
| » ....                           | 1,68                                | 1,55                              | 0,00088                       | 0,00049 | + 6,02                     | + 6,07  | + 0,0039                       | — 0,0005 | 0,66 | 0,51 |
| » ....                           | 1,32                                | 1,38                              | 0,00067                       | 0,00029 | + 10,4                     | + 10,3  | — 0,0024                       | — 0,0045 | 0,68 | 0,51 |
| » ....                           | 1,63                                | 1,49                              | 0,00053                       | 0,00019 | — 5,30                     | — 4,93  | — 0,0139                       | — 0,0350 | 0,68 | 0,52 |
| » ....                           | 4,01                                | 3,20                              | 0,00105                       | 0,00085 | — 17,3                     | — 14,9  | — 0,0494                       | — 0,0798 | 0,69 | 0,52 |
| » ....                           | 5,66                                | 5,62                              | 0,00207                       | 0,00153 | — 16,8                     | — 16,9  | — 0,0562                       | — 0,0696 | 0,68 | 0,51 |
| Ni.....                          | 8,36                                | 7,61                              | 0,00222                       | 0,00498 | — 16,2                     | — 16,2  | — 0,0595                       | — 0,0595 | 0,61 | 0,50 |



Fig. 78. — Al Ni. Conductivité électrique.

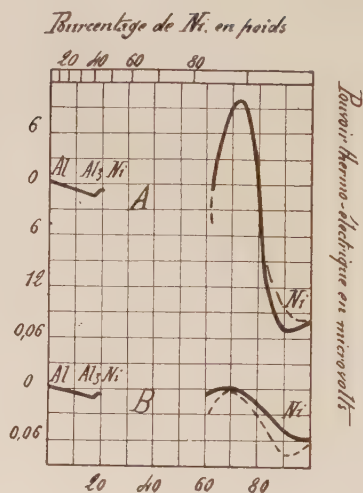


Fig. 80. — Al Ni. Pouvoir thermo-électrique.

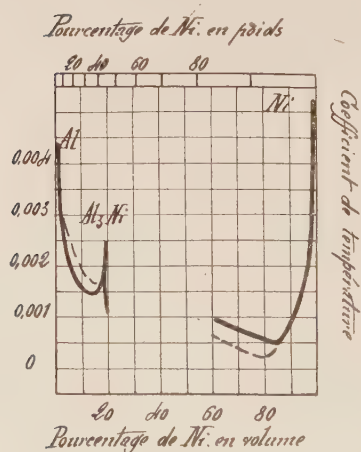


Fig. 79. — Al Ni. Coefficient de température.

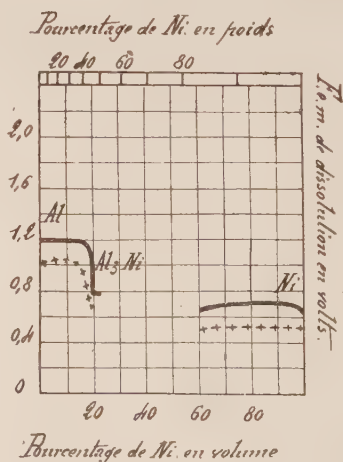


Fig. 81. — Al Ni. F. e. m. de dissolution.

més entièrement ou presque entièrement par des mélanges mécaniques.

La figure 86 nous montre la structure de l'alliage correspondant à la composition  $\text{Al}^6\text{Ni}$ . Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas répondre à un composé défini.

La figure 87 montre la structure du composé  $\text{Al}^3\text{Ni}$ . La différence dans la coloration des cristaux est due à leur orientation différente. Dans les deux cas, la structure a été mise en évidence par une attaque au perchlorure de fer.

Pour les alliages à forte teneur de nickel, les courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation (*fig. 80*) indiquent l'existence de deux solutions solides et leur mélange mécanique en prenant la forme F' de notre classification (*voir p. 30*). Les courbes de conductivité (*fig. 78*) et du coefficient de température (*fig. 79*) montrent nettement la solution solide du côté du nickel, mais ne manifestent pas, ou presque pas, la deuxième solution solide indiquée par les courbes du pouvoir thermo-électrique. Ceci provient probablement de ce que dans les limites où l'étude a été faite, on n'aperçoit sur les courbes qu'une partie de la solution solide, notamment la partie à faible courbure, qui touche au mélange mécanique, alors que la partie caractéristique des éléments représentant les solutions solides c'est la partie voisine du constituant où l'on voit une descente rapide et une courbure accentuée. Dans la courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 80*), les deux éléments représentant les solutions solides sont dirigés en sens inverse et leur limite peut être nettement établie, alors que dans les courbes de conductivité et du coefficient de température où ces éléments sont toujours dirigés dans le même sens, les limites de la solution solide se confondent souvent sur la courbe représentative avec le commencement des mélanges.

Nous voyons donc que dans les limites où l'étude des

propriétés électriques a été faite, l'existence du composé défini  $\text{Al}^3\text{Ni}$  a pu être confirmée. Ce composé paraît former un mélange mécanique avec l'aluminium. Les alliages à forte teneur de nickel sont formés par deux solutions solides limites et un mélange de ces solutions. L'existence des composés  $\text{Al}^6\text{Ni}$ ,  $\text{AlNi}^4$ , et  $\text{AlNi}^8$  n'a pas été confirmée.

---

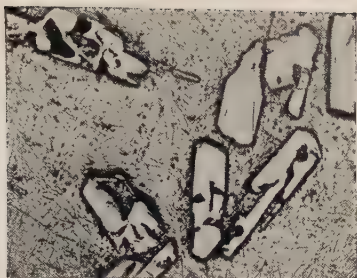


Fig. 82. — 5 Fe, 95 Al en volume.  
Gr. 60.

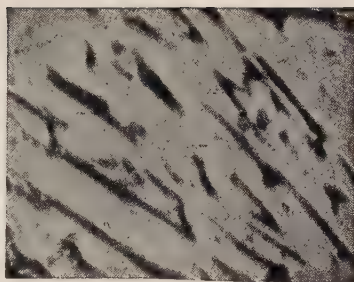


Fig. 83. — Composé  $\text{Al}^3\text{Fe}$ .  
Gr. 60.

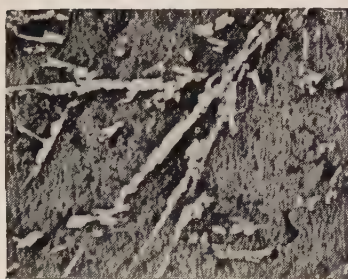


Fig. 84. — 2 Mn, 98 Al en volume.  
Gr. 60.



Fig. 85. — Composé  $\text{Al}^3\text{Mn}$ .  
Gr. 60.



Fig. 86. — Composition  $\text{Al}^6\text{Ni}$ .  
Gr. 60.

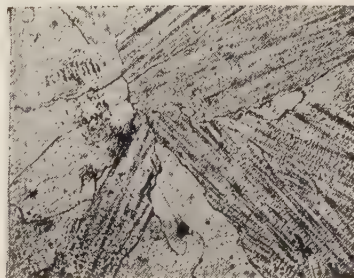


Fig. 87. — Composé  $\text{Al}^3\text{Ni}$ .  
Gr. 60.



# VI. — POINTS CRITIQUES DU COMPOSÉ $\text{AlCu}^3$ .

Historique. Enregistrement automatique. Préparation de l'échantillon. Installation. Résultats expérimentaux. Micrographie.

Les bronzes d'aluminium, qui se rapprochent du composé  $\text{AlCu}^3$ , présentent des points critiques analogues à ceux du fer et correspondant probablement à un changement de structure moléculaire. J'ai étudié ces points critiques en enregistrant photographiquement la variation de la résistance électrique et de la force thermo-électrique de cet alliage.

*Historique.* — M. H. Le Chatelier <sup>(1)</sup> avait remarqué que la résistance électrique d'un bronze à 10 pour 100 d'aluminium était irrégulière entre 550° et 650° et qu'au-dessus de cette dernière température une trempe du métal pouvait s'effectuer.

M. P. Breuil <sup>(2)</sup> étudie l'influence de la trempe sur un bronze d'aluminium fondant entre 1010° et 1030°, dont il n'indique pas la composition et qui présente un point de transformation entre 690° et 730°. La trempe au-dessus du point critique modifie la structure de l'alliage et augmente sa dureté ainsi que sa résistance mécanique.

M. Guillet <sup>(3)</sup> trouve pour les bronzes de 8 à 15 pour 100 d'aluminium les points thermiques suivants qu'il enregistrait à l'aide du galvanomètre double de MM. H. Le Chatelier et Saladin.

---

<sup>(1)</sup> H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXI, 1890, p. 454; *Journ. de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, t. X, 1891, p. 369.

<sup>(2)</sup> P. BREUIL, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 587.

<sup>(3)</sup> GUILLET, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 464; *Revue de Métallurgie*, t. II, 1905, p. 567.

| Pour 100<br>d'Al. | Points de transformation                                                                                                                                                          |                        |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|                   | à<br>l'échauffement.                                                                                                                                                              | au<br>refroidissement. |
| 8,1...            | 490°                                                                                                                                                                              | 525°                   |
| 9,76...           | 480°                                                                                                                                                                              | 500°                   |
| 10,33...          | $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ point très accentué } 400^{\circ}\text{--}475^{\circ} \\ 2^{\text{e}} \text{ point assez net à } 750^{\circ} \end{array} \right\}$ |                        |
| 11,45...          | 395°-450°                                                                                                                                                                         | 500°-425°              |
| 13,39...          | 380°-440°                                                                                                                                                                         | 450°                   |

M. Guillet trouve que la transformation au refroidissement est plus nette, et qu'elle a généralement lieu à une température plus élevée qu'à l'échauffement.

MM. Carpenter et Edwards <sup>(1)</sup> trouvent en étudiant la courbe de fusibilité, des alliages aluminium-cuivre des arrêts thermiques correspondant à la transformation des bronzes d'aluminium, mais à des températures notablement différentes de celles qu'indique M. Guillet. Les points de transformation au refroidissement ont été trouvés à une température plus basse qu'à l'échauffement. Pour les bronzes de 10 à 12 pour 100 d'aluminium, ils signalent en outre un changement thermique entre 300° et 400° n'entraînant aucune modification structurale.

M. Barrée <sup>(2)</sup> a repris l'étude de la variation de la résistance électrique des bronzes à 9 et 12 pour 100 d'aluminium contenant comme impureté de 0,3 à 1,2 pour 100 de fer. La variation de la résistance électrique était déterminée par la déviation d'un galvanomètre donnant la différence de potentiel aux bornes du barreau traversé par un courant d'intensité connue. Pour éliminer l'influence des forces thermo-électriques, qui étaient du même ordre

---

(1) CARPENTER et EDWARDS, *Proc. Inst. Mec. Eng.*, janvier 1907; *Revue de Métallurgie*, t. V, 1908, p. 416, 425 (résumé).

(2) BARRÉE, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 678; *Revue de Métallurgie*, t. VII, 1910, p. 16.

de grandeur que la chute ohmique, une nouvelle lecture était faite après interruption du courant et soustraite de la première. M. Barrée retrouve un point de transformation fortement accentué vers  $500^{\circ}$ , un autre moins net à  $750^{\circ}$  et signale en plus une discontinuité dans la variation de la résistance vers  $200^{\circ}$ . La température de transformation au refroidissement a été trouvée inférieure à celle de l'échauffement.

Nous voyons donc que les résultats expérimentaux diffèrent notablement en ce qui concerne le nombre et la température des points critiques des bronzes d'aluminium.

J'ai entrepris d'enregistrer automatiquement la variation des propriétés électriques du composé  $\text{Al Cu}^3$  correspondant au bronze à 12,3 pour 100 d'aluminium. L'enregistrement automatique présente un avantage très sensible sur l'étude par points, en donnant une courbe continue sur laquelle se manifestent nettement les points critiques trop faibles pour être aperçus par l'interpolation d'une courbe construite par points.

*Enregistrement.* — Depuis assez longtemps des efforts ont été faits pour introduire l'enregistrement automatique dans l'étude des alliages.

M. Swedelius <sup>(1)</sup> enregistrait photographiquement la température et la dilatation d'un échantillon d'acier par rapport au temps. Les deux courbes lui permettaient de déduire la dilatation de l'acier en fonction de la température.

M. Roberts Austen <sup>(2)</sup> enregistre de même, par rapport au temps, la température d'un échantillon d'acier et la différence de température entre cet échantillon et un corps ne présentant pas de phénomène thermique.

<sup>(1)</sup> SWEDELIUS, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XLVI, 1898, p. 173.

<sup>(2)</sup> ROBERTS AUSTEN, *The Metallographist*, juillet 1899. — Voir STANSFIELD, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XLVI, 1898, p. 68.

L'enregistrement de la température, par rapport au temps, a été aussi réalisé par M. Kurnakow <sup>(1)</sup>, M. Wologdine <sup>(2)</sup> et M. Rengarde <sup>(3)</sup> dans des appareils servant à l'analyse thermique.

Un grand progrès dans cette voie a été réalisé par M. Saladin <sup>(4)</sup>, qui indiqua une méthode d'enregistrement photographique des déviations de deux galvanomètres, dont un traçait les abscisses et l'autre les ordonnées de la courbe.

En utilisant le principe indiqué par M. Saladin, M. H. Le Chatelier <sup>(5)</sup> construisait le galvanomètre double, qui a reçu une large application dans les laboratoires de recherches et dans l'industrie métallurgique. Dans cet enregistreur, le rayon lumineux se reflétait du miroir d'un premier galvanomètre, traversait un prisme incliné à 45°, qui transformait la déviation horizontale en déviation verticale, se reflétait du miroir d'un deuxième galvanomètre et tombait sur la plaque photographique. Lorsque le deuxième galvanomètre marquait en abscisses les températures données par un couple thermo-électrique, le premier galvanomètre pouvait enregistrer une différence de température indiquée par un couple ou une résistance électrique donnée par la chute ohmique.

Je me suis servi, dans mes expériences, d'un enregistreur photographique dérivant du galvanomètre double que j'avais transformé, en collaboration avec M. H. Le Chatelier, de façon que les indications d'un galvanomètre pouvaient être rapportées, non seulement à celles d'un

---

(1) KURNAKOW, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLII, 1904, p. 184.

(2) WOLOGDINE, *Revue de Métallurgie*, t. IV, 1907, p. 552.

(3) RENGARDE, *Analyse thermique*, Paris, 1910.

(4) SALADIN, *Association internationale des méthodes d'essais des matériaux*, séance du 28 février 1903.

(5) H. LE CHATELIER, *Revue de Métallurgie*, t. I, 1904, p. 134.

deuxième galvanomètre, mais aussi au temps ou à une déviation extérieure à l'appareil, ce qui permettait d'étendre l'application de l'enregistrement à l'analyse thermique, à la dilatation et, en général, à tous les phénomènes, qui pouvaient se manifester par un courant électrique ou une déviation mécanique.

La figure 90 donne la reproduction de cet enregistreur.

J'omets la description de ces modifications, qui seront décrites dans un Mémoire ultérieur, car, dans les expériences sur les points critiques des bronzes d'aluminium, le montage du nouvel enregistreur était le même que celui de l'ancien galvanomètre double.

*Préparation des échantillons.* — J'ai employé l'alliage répondant à la composition  $\text{Al Cu}^3$  sous forme de barreaux à cause de la difficulté d'étirer des fils à cette teneur et pour diminuer l'influence de l'oxydation superficielle de l'échantillon.

Ces barreaux devaient avoir une longueur d'au moins  $60^{\text{cm}}$  à  $70^{\text{cm}}$ , pour permettre l'élimination des phénomènes d'ordre thermo-électrique.

J'ai employé l'installation suivante pour leur coulée. Un tube en silice de  $1^{\text{m}}$  de long et de  $5^{\text{mm}}$  de diamètre intérieur était fixé verticalement. A sa partie supérieure était rodé un entonnoir en charbon graphité, alors que sa partie inférieure traversait le bouchon d'un flacon en communication avec une trompe à eau. Ce tube était chauffé dans toute sa partie supérieure (environ  $80^{\text{cm}}$ ) par un four à résistance électrique et par des brûleurs à gaz; la partie inférieure du tube était refroidie à  $-80^{\circ}$  par de la neige carbonique. L'alliage fondu, versé dans l'entonnoir, traversait rapidement la partie chauffée du tube et se solidifiait au contact de la partie froide en formant tampon. La solidification se faisait ainsi régulièrement de bas en haut et les couches supérieures liquides pou-

vaient combler le retrait produit par la solidification des couches inférieures.

*Installations.* — Le dispositif ordinaire, employé pour l'étude de la variation de la résistance d'un alliage avec la température où était mesurée la chute ohmique dans un échantillon placé entièrement dans un four et traversé par un courant d'intensité constante, ne pouvait pas convenir pour l'enregistrement automatique à cause des perturbations d'ordre thermo-électrique qui défiguraient entièrement l'allure de la courbe <sup>(1)</sup>.

Ces perturbations dérivent principalement de deux causes :

1<sup>o</sup> La première consiste en ce que les deux extrémités de l'échantillon peuvent ne pas être à la même température. Les fils de la dérivation au galvanomètre forment alors avec l'échantillon un couple thermo-électrique qui accuse cette différence de température par une force électromotrice correspondante.

2<sup>o</sup> La deuxième cause d'erreur ne se manifeste que pour les alliages subissant une transformation moléculaire. Cette transformation ne se fait pas simultanément sur toute l'étendue de l'échantillon, et lorsqu'un fil de la dérivation au galvanomètre est en contact avec la modification stable à haute température, l'autre fil peut encore être en contact avec la modification stable à basse température ayant une force thermo-électrique différente.

Pour éliminer ces causes d'erreurs, j'ai employé le dispositif représenté schématiquement sur la figure 91.

La barre de l'alliage étudié (B), longue de 70<sup>cm</sup>, était placée horizontalement dans un four à résistance élec-

---

<sup>(1)</sup> BOUDOUARD, *Bull. Soc. Encour.*, 2<sup>e</sup> semestre, 1903, p. 449; *Revue de Métallurgie*, t. I, 1904, p. 80. — BARRÉE, *loc. cit.*

trique (F) ayant  $30^{\text{cm}}$  de longueur. Un courant électrique produit par les accumulateurs (A) et réglé par le rhéostat R traversait la partie centrale de l'échantillon où des fils de cuivre étaient matés à une distance de  $10^{\text{cm}}$ . La chute

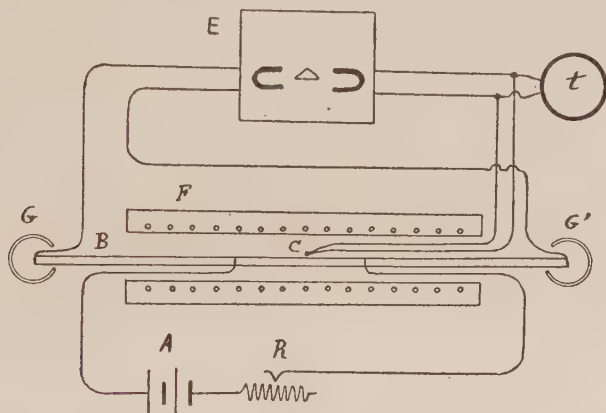


Fig. 91. — Disposition des appareils pour l'enregistrement des résistances.

B, barre de l'alliage étudié; F, four électrique; A, accumulateurs; R résistance; G et G', réservoirs avec de la glace fondante; C, couple pour la mesure des températures; t, galvanomètre pour le contrôle des températures; E, enregistreur photographique.

ohmique dans la partie du barreau traversée par le courant était indiquée par un galvanomètre de l'enregistreur photographique (E). Les conduites de ce galvanomètre fixées aux extrémités du barreau étaient refroidies sur le contact par de la glace fondante (G et G'). Un couple Le Chatelier à 10 pour 100 de rhodium (C), relié au deuxième galvanomètre de l'enregistreur, indiquait la température du four, qu'on pouvait suivre sur un galvanomètre (t) mis en dérivation.

Cette disposition supprimait les causes d'erreurs signalées précédemment, car :

1° Les contacts de la dérivation au galvanomètre

avec l'échantillon étaient maintenus à une température fixe;

2° Ces contacts, étant extérieurs au four, n'étaient pas influencés par la transformation moléculaire qui s'opérait dans la partie centrale du barreau.

Les phénomènes perturbateurs d'ordre thermo-électrique, qui influencent si fortement dans le dispositif ordinaire les indications du galvanomètre enregistreur, en s'ajoutant à la faible différence de potentiel produite par la chute ohmique, s'ajoutent dans ce dispositif à la force électromotrice des accumulateurs, vis-à-vis de laquelle ces phénomènes sont négligeables.

L'enregistrement des forces thermo-électriques est plus simple que l'enregistrement des résistances. Un fil de platine était maté à l'aide d'un fragment de cuivre dans l'une des extrémités du barreau. Cette extrémité était chauffée au four électrique, alors que l'autre était maintenue à une température constante, ainsi que l'extrémité du fil de platine. La force thermo-électrique était enregistrée par l'un des galvanomètres de l'enregistreur, alors que l'autre galvanomètre enregistrait la température du four.

Pour égaliser la température dans le four électrique, un tube en fer long de 20<sup>cm</sup> fut placé à son intérieur, isolé par une toile d'amiante du barreau qui le traversait.

Les extrémités du four étaient bouchées par de l'amiante, ce qui suffisait pour rendre négligeable l'influence de l'oxydation superficielle du barreau.

L'enregistrement a été fait sur du papier photographique à développement, les courbes enregistrées sont reproduites sans aucune retouche, munies seulement d'une échelle des températures et d'une échelle pour les ordonnées.

L'échelle des températures a été obtenue par le point

d'ébullition du soufre ( $444^{\circ}$ ) et le point de fusion du chlorure de sodium ( $800^{\circ}$ ).

Comme unité de résistance a été prise la résistance à  $0^{\circ}$ .

La force thermo-électrique est indiquée en millivolts.

*Résultats expérimentaux.* — L'étude de la variation de la résistance électrique a montré que la forme de la courbe enregistrée dépend en grande partie de l'état de recuit de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon était recuit préalablement avec une vitesse telle, que le passage de la zone critique entre  $800^{\circ}$  et  $300^{\circ}$  s'effectuait en une heure, on arrivait à une courbe moyenne représentée sur la figure 92 et

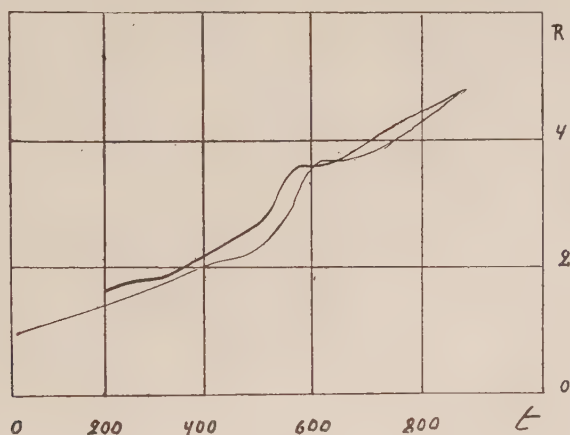


Fig. 92. — Variation de la résistance électrique de  $\text{Al Cu}^3$  avec la température.

obtenue en effectuant l'échauffement en 2 heures et le refroidissement dans le même laps de temps.

Sur cette figure, la courbe d'échauffement est irrégulière entre  $400^{\circ}$  et  $700^{\circ}$ , où une montée rapide de la résistance entre  $500^{\circ}$  et  $600^{\circ}$  est bordée de deux larges

paliers concaves. Dans la courbe de refroidissement, on voit la diminution de la résistance, correspondante à sa montée rapide pendant l'échauffement, s'opérer avec un retard d'une cinquantaine de degrés et d'une façon incomplète, ce qui étend la zone critique au refroidissement de  $700^{\circ}$  à  $250^{\circ}$ .

Lorsque l'échantillon est recuit plus complètement, en doublant le temps de son refroidissement, sa résistance spécifique augmente presque de moitié en montrant ainsi une transformation plus complète en une modification stable à basse température, qui a une résistance spécifique supérieure à celle de la modification stable à haute température. L'allure de la courbe de résistance change alors sensiblement au-dessous de  $600^{\circ}$ , bien qu'elle soit produite dans les mêmes conditions d'échauffement que la précédente. La montée rapide de la résistance se maintient encore entre  $500^{\circ}$  et  $600^{\circ}$ , mais elle est moins rapide et le palier qui la précédait a disparu, ce qui permet à la courbe de conserver une allure régulière et presque rectiligne jusqu'aux environs de  $500^{\circ}$ . Au-dessus de  $600^{\circ}$ , la courbe de la résistance conserve toujours la même allure, quelles que soient les conditions préalables du recuit de l'échantillon.

La force thermo-électrique indique les points critiques moins nettement que la résistance électrique, comme le montre la figure 93, qui représente la courbe de la force thermo-électrique à l'échauffement. L'allure de la courbe est très régulière jusqu'aux environs de  $580^{\circ}$ , où se manifeste un palier étroit, mais net, correspondant à un pouvoir thermo-électrique nul. Ensuite, l'allure de la courbe redevient régulière. Au refroidissement, le phénomène perd de sa netteté et ne se manifeste que par un ralentissement de l'allure de la courbe aux environs de  $500^{\circ}$ .

Ces résultats nous montrent qu'en se basant sur les

propriétés électriques du composé  $\text{Al Cu}^3$ , on ne peut affirmer avec certitude que l'existence d'une seule transformation de structure qui pourrait avoir lieu aux

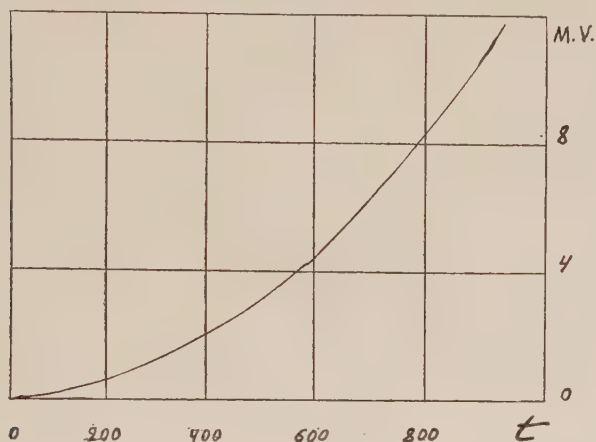


Fig. 93. — Force thermo-électrique de  $\text{Al Cu}^3$  par rapport au Pt.

environs de  $580^\circ$ . La grande lenteur de cette transformation au refroidissement peut expliquer les points critiques observés à une température plus basse. Quant au phénomène assez faible observé vers  $750^\circ$ , on pourrait se demander s'il n'est pas dû à la présence du fer qui se trouvait comme impureté dans l'alliage.

L'analogie des bronzes d'aluminium avec les aciers, qui a été indiquée pour les propriétés mécaniques par MM. Carpenter et Edwards <sup>(1)</sup>, se maintient pour la variation de leurs propriétés électriques.

Ainsi, les courbes de la résistance électrique, que nous obtenons pour le composé  $\text{Al Cu}^3$ , présentent des analogies avec les courbes de résistance électrique des aciers au carbone qui ont été étudiés par M. Boudouard <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> CARPENTER et EDWARDS, *loc. cit.*

<sup>(2)</sup> BOUDOUARD, *loc. cit.*

Aussi les courbes de la force thermo-électrique du composé  $\text{Al Cu}^3$  et celles des aciers étudiées par M. Belloc <sup>(1)</sup> présentent une allure semblable.

*Micrographie.* — J'ai observé la structure de l'alliage après divers traitements, j'indique celle qui est observée après sa coulée et après un long recuit. La figure 89 représente la structure de l'alliage trempé par un refroidissement rapide après la coulée. Nous y voyons des grandes cellules cristallines attaquées très différemment par le réactif (perchlorure de fer) à cause de leur orientation différente. L'intérieur de ces cellules paraît être formé par un élément semblable à la martensite. Après le recuit, l'alliage a pris l'aspect reproduit sur la figure 88. Les cellules cristallines ont disparu et tout l'alliage a pris la structure martensitique uniforme et très fine. Les échantillons observés dans d'autres conditions de trempe et de recuit n'ont montré que des formes intermédiaires entre ces deux structures.

---

<sup>(1)</sup> BELLOC, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 336; Thèse, Paris, 1903.

---

## RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

Les principaux résultats de mon travail ont été les suivants :

*Théorie.* — Une relation a été établie entre la constitution des alliages et la forme des courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation. Cette relation a été vérifiée sur les alliages étudiés.

*Résultats expérimentaux.* — 1<sup>o</sup> Aucun composé défini n'a été trouvé dans les alliages de l'aluminium avec le zinc, l'étain et le bismuth. L'existence des composés  $\text{Al}^1\text{Sn}$  et  $\text{Al Sn}$  n'a pas été confirmée;

2<sup>o</sup> Dans les alliages de l'aluminium avec le magnésium, l'argent et le cuivre, ont été confirmés les composés  $\text{Al Mg}$ ,  $\text{Al Ag}^3$ ,  $\text{Al Cu}^2$ ,  $\text{Al Cu}$  et  $\text{Al Cu}^3$ . Trois nouveaux composés  $\text{Al}^2\text{Mg}^3$ ,  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$  et  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  ont été trouvés. L'existence des composés  $\text{Al}^4\text{Mg}$ ,  $\text{Al}^3\text{Mg}^4$ ,  $\text{Al Mg}^2$ ,  $\text{Al Ag}$ ,  $\text{Al}^3\text{Ag}^4$ ,  $\text{Al Ag}^2$ ,  $\text{Al}^5\text{Cu}^2$ ,  $\text{Al}^9\text{Cu}^4$ ,  $\text{Al Cu}^4$  n'a pas été confirmée ;

3<sup>o</sup> Dans les séries incomplètes, des alliages de l'aluminium avec le fer, le manganèse et le nickel, ont été confirmés les composés  $\text{Al}^3\text{Fe}$ ,  $\text{Al}^3\text{Mn}$  et  $\text{Al}^3\text{Ni}$ . L'existence des composés  $\text{Al}^7\text{Mn}^2$ ,  $\text{Al}^6\text{Ni}$ ,  $\text{Al Ni}^4$  et  $\text{Al Ni}^8$  n'a pas été confirmée ;

4<sup>o</sup> Dans les alliages formés par deux composés définis  $\text{Al Cu}^3$  et  $\text{Al}^2\text{Ag}^3$ , la présence d'une troisième phase formée aux dépens des composés définis a été constatée ;

5<sup>o</sup> L'enregistrement photographique de la résistance électrique et de la force thermo-électrique du composé  $\text{Al Cu}^3$ , entre 0° et 900°, a montré qu'on ne pouvait constater avec certitude qu'un seul changement de structure, qui s'effectue probablement aux environs

de 580°. Le grand nombre de points critiques signalés à diverses autres températures pourrait s'expliquer par un retard dans la transformation qui est très lente et par la présence des impuretés ;

6° J'arrive à la conclusion générale que les méthodes électriques se complètent mutuellement et conduisent à des résultats satisfaisants, lorsqu'elles sont appliquées dans leur ensemble et contrôlées pour la micrographie.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 16 mai 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 16 mai 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.



## BIBLIOGRAPHIE (1822-1910).

La bibliographie des travaux sur les propriétés électriques des alliages <sup>(1)</sup> a été divisée en trois parties: A. la résistance électrique et sa variation; B. le pouvoir thermo-électrique et sa variation; C. la force électromotrice de dissolution.

Dans chacune de ces parties, les travaux sont groupés dans l'ordre chronologique.

Les alliages sont indiqués par les symboles des éléments contenus, ainsi: le laiton, Cu Zn; le bronze, Cu Sn; le bronze d'aluminium, Al Cu; le constantan, Cu Ni; l'acier, C Fe; le maillechort, Cu Ni Zn; l'alliage de Rose, Bi Pb Sn; l'alliage de Wood, Bi Cd Pb Sn. Les noms admis dans le commerce n'ont été conservés qu'aux alliages dont la composition est incertaine.

Les alliages sont groupés par ordre alphabétique de leurs formules; entre parenthèses, est indiqué le nombre d'échantillons de composition différente qui a été étudié dans le travail cité.

Les titres des Mémoires que je n'ai pas pu me procurer dans l'original sont mis entre parenthèses avec l'indication où ces travaux ont été cités en extrait ou analysés.

Nous emploierons les abréviations suivantes: RS, résistance spécifique; coeff. de temp., coefficient de température de la résistance; f. e. m., force électro-motrice; pouv. th. él., pouvoir thermo-électrique.

## A. — RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE ET SA VARIATION.

1827. *Harris*, Philos. Trans., R. Soc., 1827, p. 18, RS. de Ag Au (3), Ag Cu (3), Cu Sn (1), Pb Sn (3), Sn Zn (2) pour l'électricité statique.

1858. *Matthiessen*, Philos. Trans., R. Soc., 148, 383, 1858; Pogg. Ann., 103, 428, 1858. Conductivité à 20° de Bi Sb (1), Bi Sn (1), Cd Zn (1), Pb Sn (3), Sb Zn (1), Sn Zn (1), Cu Ni Zn (1).

1859. *G. Wiedemann*, Pogg. Ann., 108, 393, 1859. Conductivité

---

(<sup>1</sup>) La bibliographie des travaux sur les propriétés électriques des métaux purs, ainsi qu'une partie de la bibliographie sur les propriétés électriques des alliages, a été indiquée dans mes Mémoires antérieurs: *Journal Chim. Phys.*, t. V, 1907, p. 70; *Revue de Métallurgie*, t. VII, 1910, p. 341; t. VIII, 1911, p. 320

- électrique et thermique; p. 405, cond. él. de Bi Sn (3), Cu Zn (4), Bi Pb Sn (1).
1860. *Matthiessen*, Phil. Trans., R. Soc., 150, 175, 1860; Pogg. Ann., 109, 526, 1860. RS. de Ag Au (2).
- Matthiessen*, Phil. Trans., R. Soc., 150, 85, 1860; Pogg. Ann., 110, 222, 1860. Influence des impuretés (Ag, As, Au, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn) sur la RS. du Cu.
- Matthiessen*, Phil. Trans., R. Soc. 150, 161, 1860; Pogg. Ann., 110, 190, 1860. Conductivité à 15° de Ag Au (17), Ag Pb (9), Ag Cu (15), Ag Sn (11), Al Sn (1), Au Bi (18), Au Cu (13), Au Pb (6), Au Sn (14), Bi Pb (24), Bi Sn (15), Cd Pb (7), Cd Sn (7), Cd Zn (7), Fe Sn (1), Hg Sn (1), Pb Pd (1), Pb Pt (1), Pb Sb (8), Pb Sn (7), Pd Sn (1), Pt Sn (1), Sb Sn (7), Sn Zn (6).
1861. *Matthiessen*, Pogg. Ann., 112, 363, 1861; Philos. Mag. (4), 21, 107, 1861. Propose Ag Au pour la reproduction des étalons de résistance.
- W. Siemens*, Pogg. Ann., 113, 91, 1861. Polémique avec *Matthiessen*; RS. de Ag Hg (4), Hg Zn (4) de 0° à 100°.
- Matthiessen*, Pogg. Ann., 114, 310, 1861; Phil. Mag. (4), 22, 195, 1861. Polémique avec *Siemens*; RS. de Bi Hg (1), Hg Sn (9).
1862. *Matthiessen*, Brit. Ass. Rep., 1862, p. 136. Conductivité et coeff. de temp. de 10° à 100° de Ag Pt (3), Ir Pt (1), Ag Au Cu (3).
- Williamson* et *Matthiessen*, Brit. Ass. Rep., 1862, p. 136. Proposent l'alliage Ag Au pour la reproduction des unités de résistance. (Voir *Matthiessen*, 1861.)
- Matthiessen* et *Vogt*, Pogg. Ann., 116, 369, 1862; Phil. Mag. (4), 23, 171, 1862. Conductivité à 15° de Ag Hg (7), Ag Pb (6), Ag Sn (6), Au Hg (7), Bi Hg (5), Hg Pb (9), Hg Sn (9), Hg Zn (9).
- Sabine*, Phil. Mag. (4), 23, 457, 1862. Polémique avec *Matthiessen*; conductivité des métaux (Ag, Au, Bi, Pb, Sn, Zn) dans les amalgames.
1863. *Matthiessen*, Brit. Ass. Rep., 1863, p. 37. Théorie de la constitution des alliages suivant leur conductivité.
- Matthiessen*, Brit. Ass. Rep., 1863, p. 127. Conductivité et coeff. de temp. de 10° à 100° de Ag Pd (1), Au Fe (4), Cu Sn (2), Cu Zn (2), Cu Fe Zn (1).
1864. *Matthiessen* et *Vogt*, Philos. Trans., R. Soc., 154, 167, 1864. Pogg. Ann., 122, 19, 1864. Variation de la conductivité

- entre 15° et 100° de Ag Au (6), Ag Cu (6), Ag Pb (3), Ag Pd (1), Ag Pt (3), Ag Sn (2), As Cu (2), Au Cu (2), Au Fe (3), Au Sn (2), Bi Pb (4), Cd Pb (1), Cd Sn (1), Cd Zn (1), Cu Fe (1), Cu Sn (7), Cu Zn (5), Pb Sn (2), Sn Zn (1).
1873. *Benoit*, Thèse, Paris, 1873; C. R., 76, 342, 1873. RS. et variation de la résistance de 0° jusqu'aux températures élevées atteignant parfois 800°. Ag Cu (1), Al Cu (1), Cu Zn (1), Cu Ni Zn (1).
1879. *Roberts* (Austen), Phil. Mag. (5), 8, 57, 551, 1879. RS. des alliages Ag Au (17), Cu Sn (12), Pb Sn (8) par la balance d'induction.
- Lodge*, Phil. Mag. (5), 8, 554, 1879. RS. de Cu Sn (6) à 15°.
1880. *Mac Gregor et Knott*, Trans. Edinb. Soc., 29, 599, 1880. Variation de la résistance de Ag Pd (1), Ag Pt (1), Au Fe (1), Ir Pt (4) de 15° à 150°.
1881. *Taylor*, Brit. Ass. Rep., 1881, p. 431. Dépendance de la RS. et du coefficient de température de Ag Pt (6) du diamètre du fil.
- Johnson*, Chem. News, 44, 178, 1881. Influence du C et des impuretés sur la RS. des aciers (8).
1882. *Taylor*, Brit. Ass. Rep., 1882, p. 70. Coeff. de temp. de Ag Pt (2), C Fe (1), Cu Ni Zn (1). Influence du recuit.
- Weiler*, Elektrotechn. Zs., 3, 83, 157, 1882. RS. des fils télégraphiques de C Fe (3), Cu Si (1), Cu P Sn (1).
- Felten et Guillaume*, Elektrotechn. Zs., 3, 73, 164, 1882. RS. des fils télégraphiques de C Fe (6), Cu P Sn (1).
1883. *Michaels* (Diss. Berlin, 1883), Beibl. 9, 267, 1885. Influence des impuretés (Ag, Au, Bi, Cd, Cu, K, Mg, Na, Pb, Sn, Zn) sur la RS. du Hg.
1884. *Kamensky*, Phil. Mag. (5), 17, 270, 1884. RS. de Cu Sb (18).
- Leduc*, J. de Phys. (2), 3, 362, 1884. Coeff. de temp. de Bi Pb (5) de 12° à 60°.
- Righi*, J. de Phys. (2), 3, 355, 1884. Influence du Sn sur la résistance él. du Bi.
- Strouhal et Barus*, Abh. K. Bom., Gesell. d. Wiss., Mat. Nat. Kl (6), 12, 1883-4, NN 14 et 15. RS. de 0° à 100° de Ag Au (8), Ag Cu (5), Ag Pt (4), Ag Zn (2), C Fe (3).
- C. L. Weber*, Wied. Ann., 23, 447, 1884. RS. de 15° à 100° des amalgames Ag Hg (3), Bi Hg (3), Cd Hg (3), Hg Pb (3), Hg Sn (8), Hg Zn (3) avec faible teneur du métal.

- Mascart, Nerville et Benoit*, J. de Phys. (2), 3, 238, 1884.  
 Coeff. de temp. de Ag Pt (1) et Cu Ni Zn (1).
- Emo Atti R. Inst. Veneto* (6), 2, 43, 1884. Beibl. 9, 265, 1888. RS. et coeff. de temp. de 0° à 300° de Cu P, (1) Cu Zn (1), C Fe (1), Fe Zn (1), Cu Ni Zn (1).
1885. *Bottolomy*, Elektrotechn. Zs., 6, 442, 1885. RS. du platinoïd (Cu Ni W Zn) de 0° à 100°.
1886. *Rainy et Clarkson*, Proc. Edinb. Soc., 13, 686, 1886; variation de la résistance él. de Pb Sn (2) et Bi Pb Sn (1) pendant la fusion.
- C. L. Weber*, Wied. Ann., 27, 145, 1886. Résist. él. des métaux facilement fusibles. Bi Pb Sn (1), et Bi Cd Pb Sn (2) de 0° à 130°.
- Gerosa*, (Rend. Acc. Lincei, Roma (4), 2, II, 344, 1886); Beibl. 11, 268, 1887. Conductivité des amalgames liquides Hg Pb, Hg Sn, Hg Zn.
1887. *Battelli*, Memor. Acc. Lincei, Roma (4), 4, 206, 1887, R. él. entre 13° et 100° de Ag Hg (4), Bi Hg (10), Cd Hg (10), Cu Hg (3), Hg Na (5), Hg Pb (10), Hg Sn (11), Hg Zn (9).
- Gerosa*, Memor. Acc. Lincei. Roma (4), 4, 118, 1887. RS. de Hg Pb (9), Hg Sn (9), Hg Zn (9), Hg Pb Sn (4), Hg Pb Zn (4), Hg Sn Zn (4), Hg Pb Sn Zn (4).
- Grimaldi*, Memor. Acc. Lincei, Roma (4), 4, 46, 1887. Résist. él. entre 0° et 200° de Na Hg (10) et K Hg (2).
- C. L. Weber*, Wied. Ann., 31, 243, 1887; RS. à 260° des amalgames fondus Bi Hg (15); Cd Hg (6), Hg Pb (8), Hg Sn (14).
1888. *Barus*, Amer. J. of Science (3), 36, 427, 1888. RS. et coeff. de temp. entre 0°, 100° et 0°, 357° pour les alliages de Pt : Ag Pt (3), Al Pt (2), Au Pt (3), Bi Pt (2), Cd Pt (1), Co Pt (5), Cr Pt (4), Cu Pt (5), Fe Pt (7), Ir Pt (3), Mn Pt (2), Mo Pt (3), Ni Pt (3), Pb Pt (2), Pd Pt (3), Pt Sb (1), Pt Sn (3), Pt Zn (2). Donne la densité des alliages, n'indique pas leur composition.
- E. v. Aubel*, Arch. phys. et nat., Genève (3), 19, 100, 1888. Influence du magnétisme sur la résist. él. de Bi Pb (4), Bi Sn (3) de 15° à 70°.
- Klemencic*, Wiener, Ber., 97, IIa, 838, 1888. Construction des étalons de résistance ; p. 851. RS. de Ag Pt (1), Ir Pt (1) et Cu Ni Zn (2).
- Ettinghausen et Nernst*, Wied., Ann., 33, 478, 1888. RS. de Bi Sn (4) dans un champ magnétique.

- Gladstone et Hébert, Brit. Ass. Rep. 1888, p. 347. Essayent d'électrolyser le Bi Pb Sn liquide.
- C. L. Weber, Wied. Ann., 34, 576, 1888. Variation de la résist. él. de Bi Sn (10) et Pb Sn (8) de 0° à 230° englobant le point de fusion.
1889. Feussner et Lindeck, Zs., f. Instrumentenkunde, 9, 232, 1889, RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Cu Ni (3), Cu Mn Ni (1), Cu Ni Zn (3) et Cu Fe Ni Zn (1).
- Blood, Thèse, 1889. (Voir Nichols, 1890.)
- Hopkinson, Proc. Roy. Soc., 47, 138, 1889-90. RS. de Fe Ni (1) de 700° à — 80° en graphique. Influence de la transformation de la variété non magnétique en variété magnétique.
1890. H. Le Chatelier, C. R., 110, 283, 1890. Variation de la RS. entre 0° et 1100° (en graphique) des aciers (2), de Fe Ni (1), Fe Mn (1), Fe Si (1), Pt Rh (1).
- H. Le Chatelier, C. R., 111, 454, 1890; J. de Phys (2), 10, 369, 1891. Variation de la RS. de 0° jusqu'aux hautes températures atteignant parfois 1100°. Formules pour Cu Ni (1), Cu Sn (1), Pt Rh (1); en graphique Al Cu (1), Cu Ni (1), Cu Sn (1), Cu Zn (1), Fe Ni (4), Au Fe Ni (1), Cu Ni Zn (2).
- Nichols et Blood, Amer. J. of Science (4), 3d, 471, 1890. RS. et coeff. de temp. de 20° à 100° de Cu Fe Mn (12) et Cu Fe Mn Ni (2).
1891. H. Le Chatelier, C. R., 112, 40, 1891. Influence de la trempe sur la RS. des aciers (4).
- Cattaneo, Atti. Acc. Torino, 27, 691, 1891-92. Variation de la résistance de Bi Pb Sn (2) et Bi Cd Pb Sn (2) à l'état liquide de 250° à 350°.
- Vincentini, Rend. Acc. Lincei, Roma (4), 7, I, 258, 1891. Variation de la RS. de Hg Sn (8) pendant la fusion de 100° à 280°.
- Vincentini et Cottaneo, Rend. Acc. Lincei, Roma (4), 7, II, 95, 1891. Variation de la RS. de Bi Hg (6) pendant la fusion de 100° à 290°.
- Feussner, Abh. d. Phys. Gesell., Berlin, 10, 109, 1891. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Cu Ni (13).
- Abler, Haas et Angerstein, Elektrotechn. Zs. 12, 250, 1891, RS. de Cu Mn Ni (3) de 0° à 100°.
1892. Dewar et Fleming, Phil. Mag. (5), 34, 326, 1892. Variation de la RS. entre + 100° et — 183° de Ag Pd (1), Ag Pt (1),

- Ir Pt (1), Pt Rh (1), Cu Sn P (1), Cu Ni Zn (1), Cu Ni W Zn (1).  
*Feussner*, Elektrotechn. Zs, 13, 99, 1892. RS. et coeff. de temp. entre 0° et 100° de Cu Ni (12) et Cu Mn (7).  
*Hampe*, Chemiker Zng., 16, 726, 1892. Influence de As, Sb et Si sur la résistance électrique et mécanique du Cu.  
*Milthaler*, Wied. Ann., 46, 297, 1892. Diminution du coeff. de temp. de Cu Mn Ni (1) par le recuit.  
*Vincentini et Cattaneo*, Rend. Acc. Lincei, Roma (5), 1, I, 343, 383, 419, 1892. RS. et coeff. de temp. des alliages liquides jusqu'à 350° : Bi Hg (6), Bi Sn (11), Cd Hg (3), Cd Zn (2), Hg Pb (7), Hg Sn (8), Hg Zn (4), Pb Sb (2), Pb Sn (11), Sn Zn (2).  
*Englisch*, Wied. Ann., 45, 591, 1892. RS. de Bi Hg Pb (1) de 0° à 214°.
1893. *Ostwald*, Zs. f. phys., chem., 11, 515, 1893. Théorie thermo-électrique de la résistance él.  
*Dewar et Fleming*, Phil. Mag. (5), 36, 271, 1893. RS. entre + 100° et — 183° de Ag Al (1), Ag Au (1), Ag Pt (1), Al Cu (1), Al Ti (1), Fe Mn (1), Fe Ni (1), Ir Pt (1), Pt Rh (1), Al Cu Ni (1), Cu Ni Zn (1), Cu Ni W Zn (1), Co Cu Fe Ni Zn (1).  
*Dettmar*, Elektrotechn. Zs., 14, 710, 1893. RS. et coeff. de temp. de 15° à 75° de la kruppine (1).
1894. *Haas*, Wied. Ann., 52, 673, 1894. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Cu Zn (28) jusqu'à 50 pour 100 de Zn.  
*Weichert*, Wied. Ann., 52, 67, 1894. Sur le recuit de Cu Mn Ni (1).  
*H. Le Chatelier*, C. R., 119, 272, 1894; RS. de Fe Mn (1) de 0° à 1000°.
1895. *Osmond*, Rapports de la Commission des méthodes d'essais des matériaux de construction, Paris, 1895. T. II, p. 53. Résumé des travaux sur l'influence du C et des impuretés sur la RS. des aciers.  
*H. Le Chatelier*, Bull. Soc. Encour. (4), 10, 384, 1895; Revue générale des Sciences, 6, 529, 1895. Relation entre la conductivité des alliages et leur constitution.  
*E. v. Aubel*, J. de Phys. (3), 4, 72, 1895. RS. et coeff. de temp. de 18° à 150° de la « kruppine » et de la « nicke-line ».  
*E. v. Aubel et Paillot*, J. de Phys. (3), 4, 522, 1895. Conductivité électrique et thermique, p. 528; cond. él. de Al Cu (1), Cu Ni (1), et Fe Ni (1), à 0° et à 15°.

- Feussner et Lindeck*, Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanst. 2, 501, 1895. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Cu Ni (15), et Cu Mn (8). Avantages de Cu Mn Ni (1) pour la construction des étalons de résistance.
1896. *Rayleigh*, Nat. (angl.), 54, 154, 1896. Théorie thermo-électrique de la résistance électrique.
- Ihle* (Jahresberichte d. Kl. Gymn. Dresden-Neustadt, 22, 3, 1896), Landolt-Bernstein's Tabellen, Berlin, 1905, p. 716. Cond. de 20° à 100° de Cu Zn (2).
1897. *Guillaume*. C. R., 125, 235, 1897. Variation de la résist. él. du Fe Ni (6) de 20° à 150°.
- Liebenow*, Zs. f. Elektrochemie, 4, 201, 217, 458, 1897-98. Théorie thermo-électrique de la résistance des métaux et des alliages.
1898. *H. Le Chatelier*, C. R., 126, 1709, 1782, 1898. Influence de la trempe et des impuretés (C, Cr, Mn, Mo, Ni, Si, W) sur la RS. des aciers.
1899. *Grosmann*, Phys. Rew., 9, 20, 1899. RS. de Hg Pb (5) de 30° à 80°.
- Willows*, Phil. Mag. (5), 48, 433, 1899. Variation de la RS. Cd Hg (1), Hg Sn (3), Hg Zn (6) de 15° à 100°.
- H. Weber*, Wied. Ann., 68, 705, 1899. RS. de Cu Zn (11) à 15° et de Hg Sn (8), à 15° et 275°.
1900. *Barrett, Brown et Hadfield*, Sc. Trans. R. Dublin Soc., 7, 67, 1900, J. Inst. Electr. Eng., 31, 674, 1902. Brit. Ass. Rep., 1900, p. 856 (résumé). RS. et propriétés magnétiques des alliages du fer : Al Fe (3), C Fe (13), Cr Fe (3), Cu Fe (4), Fe Mn (18), Fe Ni (12), Fe Si (2), Fe W (4), Al Cr Fe (4), Al Cu Fe (1), Al Fe Si (1), Cr Cu Fe (1), Cr Fe Mn (4), Cr Fe Ni (6), Cr Fe Si (3), Cr Fe W (1), Cu Fe Mn (2), Cu Fe Ni (1), Fe Mn Ni (9), Fe Mn Si (2), Fe Mn W (4), Fe Ni Si (5), Co Fe Mn Si (2), Cr Cu Fe Mn (1), Cr Cu Fe W (1), Cr Fe Mn Si (1), Cu Fe Mn Ni (1), Al Fe Ni Si (1). Pour quelques alliages le coeff. de temp. de 0° à 150°.
- Larsen*, Ann. d. Phys. (4), 1, 123, 1900. RS. à 20° de Bi Hg (15), Cd Hg (40), Hg Pb (14), Hg Sn (9), Hg Zn (33). Pour quelques amalgames la variation de la résistance de 20° à 70°.
- Rietzsch*, Ann. d. Phys. (4), 3, 403, 1900. Cond. électrique et thermique; p. 420, cond. él. de As Cu (5) et Cu P (6).
- B.

- Chevalier*, C. R., 130, 120, 1612, 1900; J. de phys. (4), 1, 157, 1902. Influence du recuit sur la RS. de Ag Pt (1).
- Jaeger et Disselhorst*, Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanst. 3, 269, 1900; Beibl., 25, 20, 1901. Conductivité électrique et thermique, p. 355. RS. de C Fe (1), Cu Ni (1), Cu Mn Ni (1) Cu Ni Sn Zn (1) de 0° à 100°.
- Gruneisen*, Ann. d. Phys. (4), 3, 43, 1900. Conductivité él. et thermique; p. 71 conductivité él. de 10° à 40° de As Cu (2), Cu Ni (1) et des aciers (4).
1901. *H. Le Chatelier*. Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901. Expériences publiées en 1890 et 1898.
- Reichardt*, Ann. d. Phys. (4), 6, 832, 1901. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Co Cu (15).
1902. *Barrett*, Proc. R., Soc., 69, 480, 1902. Augmentation de la RS, du Fe par la combinaison avec Al, C, Cu, Cr, Mn, Ni, Si, W.
- Schulze*, Ann. d. Phys. (4), 9, 555, 1902. Conductivité électrique et thermique des alliages; p. 586. RS. de Bi Pb (11), Bi Sn (10), Sn Zn (8).
- Benedicks*, Zs. phys. Chem., 40, 545, 1902. Influence des impuretés (Al, C, Mn, Si sur la RS. du fer.
- 1903, *Boudouard*, Bull. Soc. Encour., 1903, p. 1. Variation de la RS. de C Fe (8), Cr Fe (3), Fe Mn (2), Fe Ni (3), Fe W (3) de 0° à 1200°.
1904. *Roozeboom*, Die heterogenen Gleichgewichte, 1904, p. 186. Relation entre la conductivité et la structure des alliages.
- Sturm* (Diss. Rostock 1904), Beibl., 29, 143, 1905; Zs. anorg. Chem., 51, 412, 1906. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Al Zn (20).
1906. *Guertler*, Zs. anorg. Chem., 51, 397, 1906. Relation entre la conductivité et la structure des alliages.
- Thompson et Miller*, J. Amer. Chem. Soc., 28, 1115, 1906. Sur les alliages Ag Pt; p. 1122. RS. de Ag Pt (4).
- Fournel*, C. R. 143, 46, 287, 1906. Variation de la RS. des aciers (5) de 0° à 1000°.
- Osmond*, Revue de Métall. 3, 551, 1906. Remarques sur les recherches de M. Fournel (1906).
- Willows*, Phil. Mag. (6), 12, 604, 1906; Phys. Zs., 8, 173, 1907. Vérification expérimentale de la théorie de M. Liebenow (1897).
1907. *Guertler*, Zs. anorg. Chem., 54, 58, 1907. Relations entre le coefficient de température et la structure des alliages.

- Guertler, Zs. f. Elektrochemie, 13, 441, 1907. Critique de la théorie de M. Liebenow (1897).
- Kurnakow et Zemczuzny. Zs. anorg. Chem., 54, 149, 1907. Relation entre la conductivité et la structure des alliages.
- Schenck, Phys. Zs., 8, 239, 1907. Théorie de la résistance électrique.
- Skapy, Zs. phys. Chem., 58, 560, 1907. RS, des amalgames Bi Hg (4), Cd Hg (13), Hg Pb (12), Hg Sn (9), Hg Zn (13).
1908. Stepanow, Zs. anorg. Chem., 60, 210, 1908. RS. et coeff. de temp. de 25° à 100° de Mg Pb (25).
- Lederer, Wiener Ber., 117, IIa, 311, 1908. Vérification expérimentale de la théorie de M. Liebenow (1897).
- Guertler, Jahrb. d. Radioakt., 5, 17, 1908. Résumé des travaux sur la relation entre la structure des alliages et leur conductivité électrique.
- Guertler, Phys. Zs., 9, 29, 404, 1908. Théorie et polémique avec M. Rudolphi.
- Rudolphi, Phys. Zs., 9, 198, 607, 1908. Polémique avec M. Guertler.
- Kurnakow et Zemczuzny, Jahrb. d. Radioakt., 5, 374, 1908. Polémique avec M. Guertler.
- Kamerlingh Onnes et Clay, Comm. Phys. Lab. Leiden 107 (1908). RS et sa variation de 0° à 261° de Ag Au (7).
- Maurer, Revue de Métall. 5, 726, 1908. Influence de la trempe et du recuit sur la RS. des aciers (7).
1909. Portevin, Revue de Métall. 6, 1304, 1909. R. S. de Al C Fe (12), BC Fe (5), C Cr Fe (24), C Fe Mo (7), C Fe Ni (26), C Fe Ta (4), C Fe Ti (10), C Fe V (15), C Fe W (17) à l'état trempé et recuit.
- Pêcheux, C. R., 148, 1041, 1909. RS. et coeff. de temp. de 15° à 350° de Al Cu (6).
- Pêcheux, C. R., 149, 1062, 1909. RS. et coeff. de temp. des aciers (4).
- Pêcheux, Rev. générale des Sciences, 20, 777, 1909. RS et coeff. de temp. de Cu Ni (4), Fe Ni (1) et Cu Ni Zn (4).
- Broniewski, C. R., 149, 853, 1909. RS. et coeff. de temp. de 0° à 100° de Al Cu (20).
- Benedicks, Zs. anorg. Chem., 61, 181, 1909. La conductivité des solutions solides.
- Kurnakow et Zemczuzny, Zs. anorg. Chem., 64, 149, 1909. RS et coeff. de temp. de 25° à 100° de In Pb (9) et Pb Tl (18).

- Hardebeck* (Diss. Aachen, 1909). Ann. d. Phys. (4), 32, 284, 1910. Conductivité électrique et thermique de Ag Sn (1), Ag Tl (2); Cd Hg (2), Cu Ni (2), Cu Sn (1), Cu Zn (2).
- Pouchine* et *Maximenko*, J. soc. phys. chim. russe, 41, 500, 1909. RS et coeff. de temp. de 25° à 100° de Ag Zn (35).
- Brant*, Phys. Rev., 29, 485, 1909. Variation de la RS. des aciers par le recuit spontané avec le temps.
- Barus*, Phys. Rev., 29, 516, 1909. Rappelle ses anciennes expériences sur la variation de la RS. des aciers avec le recuit.
- Rieke*, Zs. f. Elektrochemie, 15, 473, 1909. Théorie.
- Schenck*, Zs. f. Elektrochemie, 15, 648, 1909. Théorie.
- Lichtenecker*, Phys. Zs., 10, 1005, 1909. Théorie.
- Guertler*, Jahrb. d. Radioakt., 1, 127, 1909. Polémique avec MM. Kurnakow et Zemczuzny.
- Barrée*, C. R., 149, 678, 1909; Rev. de Métall., 7, 16, 1901. Variation de la résist. él. du composé Al Cu, de 18° à 900°.
1910. *Haken*, Ann. d. Phys. (4), 32, 291, 1910. RS. à 18° de Ag Sb (19) Bi Sb (15), Bi Te (23), Sb Te (25), Se Te (9), Sn Te (19).
- Kurnakow*, *Pouchine* et *Senkowski*, Zs. anorg. Chem., 68, 123, 1910. RS. et coeff. de temp. de 25° à 100° de Ag Cu (14).
- Geibel*, Zs. anorg. Chem., 69, 38, 1910. RS. et coeff. de temp. de 0° à 260° de Au Pd (9).
- Broniewski*, C. R., 150, 1754, 1910. Courbes de conductivité et du coeff. de temp. de 0° à 100° de Ag Al.
- Brooks*, Phys. Zs., 11, 471, 1910. Vérification expérimentale de la théorie de M. Liebenow (1897).
- Guertler*, Phys. Zs., 11, 476, 1910. Polémique avec M. Rudolff.

#### B. — POUVOIR THERMO-ÉLECTRIQUE ET SA VARIATION.

1822. *Scebeck*, Abh. Akad. Berlin, 1822-23, p.265; Pogg. Ann. 6, 1, 133, 263, 1826. Découverte des phénomènes th.-él. et expériences fondamentales. Série th. él. de Ag Cu (2), Bi Hg (1), Bi Cu (3), Bi Pb (3), Bi Sb (3), Bi Sn (3), Bi Zn (2), C Fe (12), Cu Ni (4), Cu Sb (3), Cu Sn (2), Cu Zn (2), Pb Sb (3), Sb Sn (3), Sb Zn (3), Cu Ni Zn (4), Pd Pt Rh (1), Bi Cd Pb Sn (1). Quelques uns des alliages à l'état solide et liquide.

1823. *Cumming*, Trans. Cambridge Soc., 2, 47, 1823. Série th.-él. de Bi Sn (1), Bi Zn (1), Ir Os (1) Fe Ni (1), Ni Pd (1), Ni Pt (1), Pb Zn (1), Sb Sn (1), Sb Zn (1), Bi Pb Sn (1), Cu Sn Zn (1). F. é. m. de 15° à 140° des couples formés par Ag, Bi, Cu, Sb, Ag Cu (1), Bi Sb (1). Découvre l'inversion des courants.
1844. *Hankel*, Pogg. Ann., 62, 197, 1844: Série th.-él. et son changement avec l'élévation de la température, Ag Cu (1) As Ni (1), Cu Zn (1), Cu Ni Zn (1).
1851. *Rollmann*, Pogg. Ann., 83, 77, 1851; 84, 275, 1851; 89, 90 1853. Position des alliages dans la série th.-él. et son changement avec l'élévation de la température. — Bi Pb (13), Bi Sb (11), Bi Sn (16), Bi Zn (9), Hg Zn (5), Pb Sb (14), Pb Sn (9), Pb Zn (3), Sb Sn (8), Sb Zn (8), Sn Zn (11).
- Frantz*, Pogg. Ann., 83, 374, 1851; 85, 388, 1852. Influence de l'état physique des métaux sur leur position dans la série th.-él. entre 0° et 300°. — C Fe (1), Cu Zn (1), Cu Ni Zn (1).
1858. *Matthiessen*, Pogg. Ann., 103, 412, 1858. F. é. m. de 0° à 30° par rapport à l'Ag de Bi Sb (1), Bi Sn (1), Sb Zn (1). Cu Ni Zn (1). La f. é. m. est rapportée à celle d'un couple Ag-Cu.
1859. *Joule*, Phil. Trans., 149, 91, 1895, F. é. m. de CFe (5), Bi Sb (4) rapportée au Bi et mesurée par un couple Bi-Sb.
1866. *E. Becquerel*, Ann. chim. et phys. (4), 8, 389, 1866, F. é. m. de 0° à 100° par rapport au Cu de As Bi (1), Bi Cu (1), Bi Pb (1), Bi Sb (5), Bi Se (1), Bi Sn (1), Bi Te (1), Bi Zn (1), Cd Sb (4), Fe Sb (1), Mg Sb (1), Pb Sb (1), Sb Te (1), Sb Zn (6), Bi Cd Sb (1), Bi Sb Zn (1), Cd Sb Zn (2), Cu Ni Zn (1), Fe Sb Zn (2), Sb Sn Zn (1), Cd Pb Sb Zn (1). La f. é. m. est rapportée à un élément Daniel.
1867. *Le Roux*, Ann. chim. et phys. (4), 10, 201, 1867. Couples monométalliques; mesure de l'effet Peltier et de l'effet Thomson; p. 281 la f. é. m. de Bi Sb (1), Cd Sb (1), Cu Ni Zn (1) de 0° à 25° par rapport au Cu.
1872. *Tait*, Trans. Edinb. Soc., 27, 125, 1872-73; Pogg. Ann., 132, 427, 413, 1874. Introduit la notion du pouvoir th.-él. dont il donne le graphique pour CFe (1) et Ir Pt (3), par rapport au Pb de 0° à 400°.
1873. *Sundel*, Pogg. Ann., 149, 144, 1873; Compare le pouvoir th.-él. avec la f. é. m. de contact; p. 166 la f. é. m. (th.-

- él.) entre  $8^{\circ}$  et  $18^{\circ}$  par rapport au Cu de Bi Sb (2), Bi Sn (4), Cu Ni Zn (1).
1877. *Knott et Mac Gregor*, Trans. Edinb. Soc., 28, 321, 1877-78. Représentation graphique du pouvoir th.-él. de Ag Pd (2), Ag Pt (1), Au Fe (1), Ir-Pt (4), Mg Tl (1) par rapport au Pb.
- Naccari et Bellati* (L'Elettricista 1, 329, 362, 1877) Beibl., 2, 102, 1878. F. é. m. de  $300^{\circ}$  à  $500^{\circ}$  par rapport au Cu Ni Zn de Pb Sb (5), Pb Sn (5).
1879. *Barus*, Phil. Mag, (5), 8, 341, 1879; W. A., 7, 383, 1879. Relation entre la RS. et le pouvoir th.-él. des aciers; p. 394, f. é. m. de C Fe (12) de  $0^{\circ}$  à  $80^{\circ}$ .
1880. *Strouhal et Barus*, W. A., 11, 930, 1880. Influence de la trempe sur les propriétés th.-él. des aciers.
1883. *Strouhal et Barus*, Abh. K. Bom. Gesell. d. Wiss. (6), 12, 1883-84. Mat.- Nat., Kl. NN 14 et 15. Relation entre la RS. et le pouvoir th.-él. de Ag Au (8), Ag Cu (5), Ag Pt (4), Ag Zn (2), CFe (3) de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ .
1884. *C. L. Weber*, W. A., 23, 447, 1884. F. é. m. des amalgames de  $15^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  par rapport au Cu. — Ag Hg (3), Bi Hg (3) Cd Hg (3), Hg Ph (3), Hg Sn (7), Hg Zn (3).
1885. *Battelli*, Mem. Acc. Torino (2), 36, 487, 1885. Pouvoir th.-él. de  $0^{\circ}$  à  $150^{\circ}$  par rapport au Pb du Bi Sb (11), Cd Sb (6), Cd Sn (12), Pb Sb (5), Pb Sn (10), Sb Sn (2).
- Braun*, Berl. Ber., 1885, p. 289, th.-él. de Bi Hg Pb (1).
- Wroblewski*, Ber. Wiener Akad. Mat. Nat. Kl., 91, 2<sup>e</sup> Abt. 686, 1885. Emploie, pour la mesure des basses températures un couple Ag-Cu Ni Zn calibré entre  $+ 100^{\circ}$  et  $- 130^{\circ}$ .
1886. *Le Chatelier*, C. R., 102, 819, 1886. F. é. m. de Cu Pt (1). Ir Pt (2), Pt Rh (1) de  $0^{\circ}$  à  $1500^{\circ}$  par rapport au Pt.
- Battelli*, Atti Inst. Veneto (6), 5, 1137, 1886-87; f. é. m. par rapport au Pb de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  de Ag Bi (3), Ag Sn (2), Al Cu (3), Al Zn (3), Bi Cd (5), Bi Cu (4), Bi Pb (6), Bi Sn (7), Cd Zn (5), Cu Ni (4), Cu Sb (4), Cu Sn (6), Cu Zn (4), Fe Zn (4).
1887. *Le Chatelier*, J. de phys. (2), 6, 23, 1887, propose la mesure des hautes températures par un couple Pt-PtRh; calibrage de ce couple entre  $100^{\circ}$  et  $1700^{\circ}$ .
1888. *Ettinghausen et Nernst*, Wied. Ann., 33, 474, 1888. F. é. m. de Bi Sn (4) dans un champ magnétique de  $0^{\circ}$  à  $20^{\circ}$  par rapport au Cu.

- Klemencic*, Sitzber. Wiener Akad., 97, II a, 838, 1888.  
 F. é. m. de Ag Pt (1), Ir Pt (1), Cu Ni Zn (1) de 0° à 100°  
 par rapport au Cu.
1889. *Bottomley* et *Tanakadaté*, Phil. Mag. (5), 28, 163, 1889.  
 F. é. m. du platinoïd (Cu Ni W Zn) entre 0° et 250° par  
 rapport au Al, Cu, Fe et Pt.
1891. *Chassagny* et *Abraham*, C. R., 112, 1198, 1891. F. é. m.  
 de Pt Rh (1), par rapport au Fe de 0° à 100°.
- Bachmetieff*, J. soc. ph.-chim. russe, 23, 370, 1891. F. é.  
 m. de Bi Hg (10), Cd Hg (9), Cu Hg (2), Hg Mg (3)  
 Hg Na (3), Hg Pb (5), Hg Sn (3), Hg Tl (6), Hg Zn (2)  
 de 0° à 50° par rapport au Cu.
1892. *Barus*, Phil.-Mag. (5), 34, 15, 376, 1892. Calibrage d'un  
 couple Pt-Pt Ir jusqu'à 1000° et sa comparaison avec un  
 couple Pt-Pt Rh jusqu'à 1700°.
- Englisch*, Wied. Ann., 43, 591, 1892. Relation entre la  
 résistance él. et le pouvoir th.-él. de Bi Hg Pb (1) par  
 rapport au Hg de 0° à 214°.
- Holborn* et *Wien*, Wied. Ann., 47, 107, 1892. F. é. m. de  
 Pt Rh (6) par rapport au Pt de 0° à 1500°.
1893. *Englisch*, Wied. Ann., 30, 88, 1893. F. é. m. de 15° à 180°  
 par rapport au Pb de Ag Hg (1), Bi Hg (3), Bi Pb (1),  
 Cd Hg (1), Cd Pb (1), Cu Hg (1), Cu Ni (12), Hg K (1),  
 Hg Li (1), Hg Na (1), Hg Pb (13), Hg Sb (1), Hg Sn (1),  
 Hg Tl (9), Hg Zn (1), Pb Sb (1), Pb Sn (1), Pb Tl (1),  
 Pb Zn (1).
- Klemencic* et *Czermak*, Wied. Ann., 50, 175, 1893. Utilisent  
 les couples Pt-Cu Ni et Fe-Cu Ni.
- Fuschs* (Über das thermoelektrische Verhalten einiger  
 Ni Cu Legierungen), Graz, 1893.
1894. *Hutchins*, Amer. J. of Science (3), 48, 226, 1894. F. é. m.  
 par rapport au Pb de Bi Cd (8), Bi Sb (10), Bi Sn (10)  
 Sb Sn (10) de 17° à 40°.
- Kleiner*, Arch. sciences nat. (Genève), 22, 280, 1894. Propose  
 le couple Fe-Cu Ni pour la mesure des températures.
- Noll*, Wied. Ann., 33, 874, 1894. Pou. th.-él. par rapport  
 au Cu et Hg de Cu Zn (1), Cu Ni Zn (1) de 0° à 200°.
- Peirce*, Amer. J. of science (3), 48, 302, 1894. F. é. m. de  
 la manganine (Cu Mn Ni) et du patinoïd (Cu Ni W Zn)  
 par rapport au Cu et Hg entre 0° et 100°.
1895. *Dewar* et *Fleming*, Phil. Mag. (5), 40, 95, 1895. F. é. m.  
 par rapport au Pb de C Fe (1), Fe Mn (2), Cu Mn Ni (1),

- Cu Mn Ni (1), Cu Ni Zn (1), Cu Ni W Zn (1) de  $+ 100^{\circ}$  à  $- 190^{\circ}$ .
- Holborn et Wien*, Wied. Ann., 56, 360, 1895. Emploi (p. 375) le couple Pt Rh-Pt Rh entre  $0^{\circ}$  et  $1800^{\circ}$ .
- Van Aubel et Paillot*, Arch. sciences phys. et nat. (Genève) (3), 33, 148, 1895, F. é. m. de Cu Ni (1) et Cu Ni Mn (1) par rapport au Fe de  $15^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ .
1896. *Holborn et Wien*, Wied. Ann., 59, 222, 1896. Calibrage d'un couple Fe Cu Ni entre  $0^{\circ}$  et  $- 190^{\circ}$ .
1897. *Bachmetieff*, J. soc. ph.-chim. russe (en russe), 29, 108, 1897. Phénomène de hystérésis dans les couples formés par le Cu avec Cu Zn (1), Cu Ni Zn (1), de  $10^{\circ}$  à  $75^{\circ}$ .
1898. *Rubens*, ZS f. Instrumentenkunde, 18, 65, 1898. Construction d'une pile th.-él. sensible avec les couples Cu-Cu Ni.
- Rosing*, J. soc. ph.-chim. russe (en russe), 30, 151, 1898. Couples produits entre  $50^{\circ}$  et  $250^{\circ}$  par deux fils du même métal différemment chauffés. Ir Pt (3), Cu Ni Zn (1).
- Stansfield*, Phil. Mag. (5), 46, 59, 1898. F. é. m. de Pt Ir (1), Pt Rh (2), Pt Ir Rh (1) par rapport au Pt de  $0^{\circ}$  à  $1100^{\circ}$ .
1899. *Holborn et Day*, Berl. Ber., 1899, p. 671. F. é. m. de Pd Pt (2), Pt Ru (1) par rapport au Pt de  $+ 1000^{\circ}$  à  $- 185^{\circ}$ .
- Spadavecchia* (N. Cim. (4), 9, 432, 1899; (4), 10, 161, 1899). Beibl., 23, 664; influence du magnétisme sur la th.-él. de Bi Sn.
1900. *Steinmann*, C. R., 130, 1300, 1900. F. é. m. par rapport au Pb de Al Cu (3), Cu Sn (5), Cu Zn (5) Fe Ni (10), Ir Pt (4), Cu Ni Zn (4) de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$  et Cu Zn (5) de  $0^{\circ}$  à  $260^{\circ}$ .
- Holborn et Day*, Ann. d. Phys. (4), 2, 505, 1900. F. é. m. de Ir Pt (1), Pt Rh (1) par rapport au Pt de  $0^{\circ}$  à  $1500^{\circ}$ .
- Jaeger et Disselhorst*, Wiss. Abh. d. phys.-tech. Reichsanst., 3, 269, 1900; Beibl., 23, 20, 1901. Pou. th.-él. à  $18^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  par rapport au Cu de C Fe (1), Cu Ni (1), Cu Mn Ni (1).
- Belloc*, C. R., 131, 336, 1900; Thèse, Paris, 1903. Pou. th.-él. des aciers (2) par rapport au Pt de  $20^{\circ}$  à  $1200^{\circ}$ .
- Barrett*, Phil. Mag. (5), 49, 309, 1900; Sc. Trans. Dublin Soc. (2), 7, 127, 1900, F. é. m. de Fe Ni Mn par rapport au Fe de  $0^{\circ}$  à  $1000^{\circ}$ .
1901. *Reichardt*, Ann. d. Phys. (4), 6, 832, 1901. F. é. m. de Co Cu (15) par rapport au Cu de  $0^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ . Variation de la f. é. m. de Co Cu (2), Cu Ni (1) de  $9^{\circ}$  à  $250^{\circ}$ .

1902. *Belloc*, C. R., 134, 305, 1902, F. é. m. de Fe Ni (8) par rapport au Pt à hautes températures. Influence du C sur le pouvoir th.-él. du Fe.
1903. *Hiel*, Z. f. Elektrochem., 9, 91, 1903, F. é. m. de 0° à 230° par rapport au Cu Ni, de Al Mg (1), Bi Fe (1), Ni Sb (1), Sb Tl (1), Sb Zn (15).
1904. *Pêcheux*, C. R., 139, 1202, 1904. F. é. m. par rapport au Cu de Al Bi (4), Al Pb (3), Al Sn (4), de 0° à 180° et de Al Mg (5), Al Sb (4), Al Zn (9) de 0° à 380°.
- Boudouard*. Revue de Métall. 1, 80, 1904. Variation de la f. é. m. de C Fe Ni (18) de 0° à 1200° par rapport au Pt.
1905. *Toutourine*, J. soc. phys.-chim. russe., 31, 1286, 1905; Bull. soc. Chim., 4, 96, 1908. Conclusions d'une étude des propriétés th.-él. des alliages.
1906. *Kamerlingh Onnes et Cromelin*, Comm. phys. lab. Leiden N 95 (1906). Calibrage d'un couple Fe-Cu Ni de 0° à —259°.
1909. *Pouchine et Maximenko*, J. soc. phys.-chim. russe 41, 500 1909. F. é. m. de Ag Zn (3) par rapport à l'Ag de 25° à 125°.
- Pêcheux*, C. R., 148, 1041, 1909, pouv. th.-él. de Al Cu (6) de 15° à 800° par rapport au Cu.
- Broniewski*, C. R., 149, 853, 1909, pouv. th.-él. à 0° de Al Cu (20) par rapport au Cu.
- Pêcheux*, C. R., 149, 1062, 1909; pouv. th.-él. des aciers (4) de 0° à 800° par rapport au Cu.
- Pêcheux*, Rev. gén. des Sciences, 20, 777, 1909, F. é. m. par rapport au Cu de 0° à 900° de Cu Ni (4), Fe Ni (1) et Cu Ni Zu (4).
- Haring*, Ann. d. Phys. (41, 28, 371, 1909. Influence de la pression sur la f. é. m. de K Na (1) par rapport au Pt de 0° à 1509.
1910. *Haken*, Ann. d. Phys. (4), 32, 291, 1910. Pouv. th. él. à 18° de Ag Sb (19), Bi Sb (15), Bi Te (23), Sb Te (25), Se Te (9), Sn Te (19) et théorie.
- Broniewski*, Revue de Métall. 7, 341, 1910. Relation entre le pouv. th.-él., sa variation et la structure de l'alliage.
- Broniewski*, C. R. 150. 1754, 1910. Courbe du pouvoir th.-él. et de sa variation par rapport au Pb pour Ag Al.
- Rudolfi*, Zs, anorg. Chem. 67, 65, 1910. F. é. m. de 0° à 150° par rapport au Cu et au Ni de Ag Cu (6), Au Cu (6), Cd Bi (6), Cd Sn (5), Cd Zn (5), Pb Sb (6), Pb Sn (6), Sn Zn (6).

*Geibel*, Zs. anorg. Chem. 69, 38, 1910. F. é. m. par rapport au Pt de 0° 1000° de Au Pd (9).

*Bernoulli*, Ann. d. Phys. (4), 33, 690, 1910. F. é. m. de 18° à 80° par rapport à l'Ag de Ag Sn (1), Ag Tl (2), Cd Hg (3), Cu Ni (2), Cu Sn (1) et Cu Zn (2).

C. — FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DISSOLUTION.

1888. *Laurie*, J. Chem. Soc. 53, 104, 1888. Relation entre la f. é. m. de dissolution et la constitution des alliages Cu Sn (12) et Cu Zn (32).

1889. *Laurie*, J. Chem. Soc. 53, 677, 1889. F. é. m. de dissolution de Cd Pb (1), Cd Sn (1), Pb Sn (4), Pb Zn (1), Sn Zn (4).

1894. *Laurie*, Chem News 69, 310, 1894; Proc. Chem. Soc., 10, 144, 1894, F. é. m. de dissolution de Cu Zn (1), Pb Sb (4), Cu Sn Zn (1), Irrégularité de la f. é. m. dans les alliages Pb Sb.

*Laurie*, J. Chem. Soc. 63, 1034, 1894. F. é. m. de dissolution de Ag Au (1), Ag Bi (1), Ag Pb (3), Au Bi (1), Au Pb (3), Au Sn (7), Bi Pb (1), Bi Sn (2), Bi Zn (1), Cd Pb (1), Cd Zn (1), Pb Sb (4), Sb Sn (1).

1895. *H. Le Chatelier*, Bull. Soc. Encour., (4), 10, 192, 1895. Constitution des alliages suivant les expériences de Laurie.  
*Ostwald*, Z. phys. Chem., 16, 749, 1895. Résumé et critique des expériences de Laurie.

1897. *Nernst*, Z. phys. Chem., 22, 539, 1897. Théorie de la f. é. m. de dissolution.

1898. *Herchkowitch*, Z. phys. Chem., 27, 123, 1898, F. é. m. de dissolution de Ag Cu (9), Ag Sn (10), Ag Zn (10), Bi Cd (7), Bi Zn (10), Cd Pb (7), Cd Sn (15), Cu Sn (10), Cu Zn (10), Sb Zn (13), Sn Zn (9).

1902. *Bijl*, Z. phys. Chem., 41, 641, 1902. F. é. m. de dissolution de Cd Hg (31).

*Haber et Sack*, Z. f. Elektrochemie, 8 245, 1902. F. é. m. de dissolution de Hg Na (24), Na Pb (3), Na Sn (10).

*Pouchine*, J. soc. phys. chim. Russe, 34, 856, 1902. F. é. m. de dissolution de Bi Hg (8), Cd Hg (13), Hg Pb (18), Hg Sn (8), Hg Zn (13).

1903. *Stephard*, J. phys. Chem., 7, 15, 1903. F. é. m. de diss. de Bi Pb (9) et Bi Sn (8).

*Reinders*, Zs. phys. Chem., 42, 225, 1903. Théorie de la f. é. m. de diss. au point de vue de la règle des phases.

1904. *Bajkow*. J. Soc. phys. chim. Russe, 36, 135, 1904. F. é. m. de diss. de Cu Sb (6).
1906. *Reinders*, Zs. phys. Chem. 54, 609, 1906. F. é. m. de diss. de Ag Hg (30).
1907. *Pouchine*, J. soc. phys. chim. Russe, 39, 13, 153, 528, 869, 1907; ZS. anorg. Chem. 56, 1, 1908 (Résumé). F. é. m. de diss. de Ag Al (15), Ag Pb (6), Ag Sb (19), Ag Se (9), Ag Sn (14), Ag Te (7), Ag Zn (27), Al Cu (15), As Pb (6), As Sn (17), Au Sn (12), Au Zn (24); Bi Pb (10), Bi Sb (9), Bi Sn (7), Cd Cu (22), Cd Zn (7), Co Sn (14), Cu Sn (9), Cu Pb (6), Cu Sn (20), Cu Te (11), Cu Zn (36), Fe Sn (19), Ni Sb (19), Ni Sn (17), Pb Sb (15), Pb Sn (14), Pb Te (9), Sb Sn (26), Sb Zn (20), Sn Mn (22), Sn Te (6).
1909. *Pouchine et Lachtchenko*, Zs. anorg. Chem., 62, 34, 1909. F. é. m. de diss. de Pb Pt (13).
- Pouchine et Pachski*, Zs. anorg. Chem., 62, 360, 1909. F. é. m. de diss. de Pb Pd (8).
- Broniewski*, C. R., 149, 853, 1909, F. é. m. de diss. de Al Cu (20).
1910. *Vigouroux*, C. R., 149, 1378, 1909, Bull. Soc. chim. (4), 7, 191, 1910. F. é. m. de diss. de Cu Ni (7),
- Ducelliez*, C. R., 150, 98, 1910, Bull. Soc. Chim., (4), 7, 196, 1910. F. é. m. de diss. de Bi Co (7), Co Cu (12), Co Pb (8), Co Sb (15), Co Sn (12).
- Broniewski*, C. R. 150, 1754, 1910. Courbe de la f. é. m. de diss. de Ag Al.



## TABLE DES MATIÈRES.

|                                                                                                           | Pages. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| INTRODUCTION. ....                                                                                        | I      |
| I. <i>Historique et théorie</i> . ....                                                                    | 9      |
| Conductivité électrique. ....                                                                             | 9      |
| Coefficient de température de la résistance. ....                                                         | 18     |
| Pouvoir thermo-électrique et sa variation. ....                                                           | 25     |
| Force électromotrice de dissolution. ....                                                                 | 35     |
| II. <i>Préparation des échantillons et mesures</i> . ....                                                 | 43     |
| III. <i>Alliages ne formant pas de composés définis</i> . ....                                            | 49     |
| Aluminium-zinc. ....                                                                                      | 49     |
| Aluminium-étain. ....                                                                                     | 56     |
| Aluminium-bismuth. ....                                                                                   | 62     |
| IV. <i>Alliages formant des composés définis</i> . ....                                                   | 69     |
| Aluminium-magnésium. ....                                                                                 | 69     |
| Aluminium-argent. ....                                                                                    | 76     |
| Aluminium-cuivre. ....                                                                                    | 82     |
| Alliage du composé $AlCu^3$ avec le composé $Al^2Ag^3$ . ....                                             | 91     |
| V. <i>Alliages avec les métaux du groupe du fer (séries incom-</i><br><i>plètes)</i> ....                 | 96     |
| Aluminium-fer. ....                                                                                       | 96     |
| Aluminium-manganèse. ....                                                                                 | 99     |
| Aluminium-nickel. ....                                                                                    | 103    |
| VI. <i>Points critiques du composé <math>AlCu^3</math></i> . ....                                         | 109    |
| <i>Résumé général</i> . ....                                                                              | 121    |
| SUPPLÉMENT. — <i>Bibliographie des travaux sur les propriétés</i><br><i>électriques des alliages</i> .... | 123    |
| A. Résistance électrique et sa variation. ....                                                            | 123    |
| B. Pouvoir thermo-électrique et sa variation. ....                                                        | 132    |
| C. Force électromotrice de dissolution. ....                                                              | 138    |



---

# SECONDE THÈSE.

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

---

Enregistrement automatique des dilatations des métaux.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 16 mai 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 16 mai 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,  
47525 Quai des Grands-Augustins, 55.

---